



Universidade de Aveiro
2012

Departamento de Engenharia de Materiais
e Cerâmica

**Tiago Daniel
Oliveira Gadim**

**Membranas à base de celulose
bacteriana para pilhas de combustível**



**Tiago Daniel
Oliveira Gadim**

**Membranas à base de celulose bacteriana
para pilhas de combustível**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo, Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro.

Obrigado por estarem sempre ao meu lado.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Filipe Miguel Henrique Lebre Ramos Figueiredo
(orientador)**

Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Doutor Filipe Figueiredo, por me ter proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho, pela valiosa orientação científica, pelo incentivo, pela leitura de revisão desta dissertação, pelas oportunas correções e sugestões e pela ajuda inexcedível e dedicada, sem a qual as dificuldades científicas teriam sido muito mais difíceis de superar, e pela sua disponibilidade constante.

O meu profundo agradecimento à Doutora Carmem Freire pelas ideias e o acolhimento no seu laboratório e disponibilização de todos os meios ao seu alcance, e à Doutora Andrea Figueiredo pela forma incansável e generosa como disponibilizou o seu tempo e conhecimentos para me acompanhar na realização do trabalho de preparação das membranas que se tornaram no ponto fulcral desta dissertação.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, em especial à Adelaide Salvador, Carolina Navarro, Ricardo e como não podia deixar de ser ao Eddy Domingues por toda a ajuda disponibilizada tanto no laboratório como fora, pela troca de ideias e Amizade.

A todos os meus amigos pelo apoio e suporte ao longo destes anos.

Os últimos são também os primeiros a quem agradeço o apoio incondicional, sacrifício, o amor e a alegria de partilhar o dia-a-dia: à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão!

Cátia, cada dia é passado a pensar em ti. És sem dúvida o meu porto de abrigo, o meu suporte...vou agradecer-te para o resto da vida.

A todos os meus sinceros agradecimentos!

palavras-chave

Pilhas de combustível, eletrólito polimérico, celulose bacteriana, ácido poli (4-estireno sulfônico), condução protônica

resumo

O presente trabalho visa o desenvolvimento de uma nova geração de eletrólitos poliméricos de origem renovável baseados em celulose bacteriana com funcionalização ácida, para aplicação em pilhas de combustível. Mantas de celulose produzidas em laboratório pela bactéria *Gluconacetobacter sacchari*, são utilizadas para no seu seio polimerizar o ácido poli (4-estireno sulfônico) na sua forma ácida, deste modo conferindo elevada condução protônica à membrana. O polímero é estabilizado na nanoestrutura celulósica por reticulação. As propriedades físico-químicas desta nova geração de membranas foram avaliadas por várias técnicas, nomeadamente a análise termogravimétrica, a difração de raios-X, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, tendo também sido medidas as capacidades de troca iônica e de absorção de água. A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento. Finalmente, a condutividade protônica dos eletrólitos foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes condições de temperatura e de humidade relativa. Os resultados mostram que estas membranas são termicamente estáveis até 165 °C, mantendo uma concentração de grupos ácido que varia de 1,8 a 2,3 mmol[H⁺].g⁻¹, dependendo da quantidade de agente reticulante incorporado (entre 10 e 40% da massa de monómero). Estes valores são claramente superiores aos referenciados para os polímeros comerciais Nafion[®] (~1 mmol[H⁺].g⁻¹) e Aquivion[®] (~1,2 mmol[H⁺].g⁻¹). A condutividade protônica a 94 °C varia entre 1,4×10⁻³ S.cm⁻¹ para uma humidade relativa de 30% e 1,1×10⁻¹ S.cm⁻¹ a 98%, valores comparáveis ou mesmo superiores aos obtidos com os materiais comerciais de referência, sendo uma indicação clara do potencial das membranas desenvolvidas neste trabalho para aplicação como eletrólitos em pilhas de combustível.

keywords

Fuel cell, polymeric membrane, bacterial cellulose, polystyrene sulfonic acid, protonic conductivity

abstract

This study aims to develop a new generation of renewable polymeric electrolytes based on bacterial cellulose with acid functionalization, for application in fuel cells. The selected bacterial cellulose is produced by bacteria in laboratory *Gluconacetobacter sacchari*, within which poly (4-styrene sulfonic acid) is polymerized in its acid form, thus giving a high proton conducting membrane. The polymer is stabilized by crosslinking inside the cellulose nanostructure. The physicochemical properties of this new generation membranes were evaluated by various techniques, including thermo-gravimetric analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and also by measurements of the ion exchange capacity and water absorption capacity. The microstructure was analyzed by scanning electron microscopy. Finally, the proton conductivity of the electrolyte was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy at different conditions of temperature and relative humidity. The results show that these membranes are thermally stable up to 165 °C, maintaining a concentration of acid ranging from 1.8 to 2.3 mmol [H⁺].g⁻¹ depending on the amount of crosslinking agent incorporated (between 10 and 40% of the mass of monomer used). These values are substantially higher than those cited for the commercial polymers Nafion[®] (~1 mmol [H⁺].g⁻¹) and Aquivion[®] (~1.2 mmol [H⁺].g⁻¹). The proton conductivity at 94 °C ranges between 1.4×10⁻³ S.cm⁻¹ at a relative humidity of 30% and 1.1×10⁻¹ S.cm⁻¹ at 98%, values comparable or even higher than those obtained with the mentioned commercial references, being a clear indication of the potential of the membranes developed here for use as electrolytes in fuel cells.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vii
Lista de abreviaturas	viii
Lista de símbolos	x
Preâmbulo	xi
Capítulo I. Introdução	1
1. Pilhas de combustível	2
1.1. Pilha de combustível e eletrólito polimérico (PCEP)	6
1.2. Princípio de funcionamento	7
1.3. Componentes de uma PCEP	8
2. Eletrólitos poliméricos	10
2.1. Membranas perfluoradas	10
2.2. Membranas à base de ácido fosfórico	13
2.3. Membranas à base de polímeros solúveis em água	14
3. Materiais com origem renovável para PCEP	18
3.1. Quitosano	18
3.2. Celulose	20
Capítulo II. Materiais e Métodos Experimentais	24
1. Preparação das membranas	25
1.1. Membranas à base de celulose bacteriana	25
1.2. Membranas perfluoradas (Nafion [®] , Aquivion [®])	28
2. Caracterização química e física	29
2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	29
2.2. Difração de raios-X	30
2.3. Análise térmica diferencial e termogravimetria	30
2.4. Capacidade de troca iônica	31
2.5. Capacidade de absorção de água	31
2.6. Microscopia eletrônica de varrimento	32
3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	33

3.1. Princípio de funcionamento	33
3.2. Dispositivo e medidas de condutividade	36
Capítulo III. Resultados e Discussão	43
1. Testes preliminares	44
2. Caracterização físico-química	45
3. Caracterização elétrica	56
3.1. Espectros de impedância	56
3.2. Condutividade protônica	62
4. Comparação com membranas comerciais	66
Capítulo IV. Conclusões e sugestões para trabalho futuro	69
Referências bibliográficas	72
Anexos	78

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema simplificado de uma PCEP.(adaptado de [3, 4])	2
Figura 2 – Empilhamento de várias MEA em série, separadas pelas placas bipolares.[9]	7
Figura 3 - Representação esquemática de um cátodo composto por uma camada catalítica entre o eletrólito polimérico e a camada de difusão gasosa. A estrutura do ânodo é equivalente, podendo no entanto variar na quantidade e composição do catalisador.[12]	8
Figura 4- Representação esquemática da estrutura de Nafion [®] .(adaptado de [3])	11
Figura 5 – Mecanismos de transporte que ocorrem nas membranas poliméricas. [20].....	12
Figura 6 - Mecanismos de transporte em membranas de Nafion com adição de nanopartículas inorgânicas. [23].....	13
Figura 7 – Exemplos de polímeros solúveis em água.[16].....	15
Figura 8 – Reticulação da celulose com ácido sulfossuccínico, de acordo com [48].....	19
Figura 9 - Reações de polimerização dos monómeros (A) SPMAC e (B) SSNa.....	24
Figura 10 - Estrutura química do (A) EDMA e (B) PEGDA.	24
Figura 11 - Diagrama de processamento das membranas.	25
Figura 12 - Micrografias de SEM da (A) secção da membrana compósita CB.A3.E2, mostrando detalhes da (B) estrutura lamelar e das (C) nanofibrilas.	30
Figura 13 – Representação da (A) tensão elétrica sinusoidal aplicada num ensaio de espectroscopia de impedância e a corrente elétrica resultante numa amostra, cuja impedância em função da frequência é representada no diagrama de Nyquist de (B), equivalente ao circuito elétrico RC paralelo esquematizado em (C).(adaptado de [59])	32
Figura 14 – Configurações utilizadas para medir a condutividade (IP) ao longo do plano da membrana e (TP) através da sua espessura.	33
Figura 15 – Dispositivo experimental utilizado para as medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura e da humidade relativa.	34
Figura 16 - Espetros de impedância obtidos com uma membrana de Nafion [®] a 60 °C e 30% de HR, exemplificando os resultados típicos obtidos com as configurações IP e TP e a determinação da resistência da membrana (R_t).	35
Figura 17 - Curva de titulação para a membrana de CB.K3.E13.....	39

Figura 18 - Condutividade protónica em função da temperatura e da HR para as membranas (A) CB.K3.E13 e (B) CB.A3.E2.	40
Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR das membranas compósitas de celulose bacteriana com PSSA (CB/PSSA/PEGDA): (1) CB, (2) CB.A5.P0, (3) CB.A5.P10, (4) CB.A5.P20 e (5) CB.A5.P40.	41
Figura 20 – Análises termo-gravimétricas das membranas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.P10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40, incluindo a percentagem de perda de massa a tracejado e as correspondentes curvas diferenciais a cheio.....	43
Figura 21 - Evolução da membrana compósita BC.A5.P40 após medidas elétricas a diferentes temperaturas numa atmosfera com 98% de HR; a) membrana pura à temperatura ambiente. b) 40 °C; c) 60 °C; d) 80 °C e e) 100 °C.	44
Figura 22 – Comparação dos difratogramas de raios-X da membrana de celulose pura (1) e as membranas compósitas (2) CB.A5.P0, (3) CB.A5.P10, (4) CB.A5.P20 e (5) CB.A5.P40. Os picos estão indexados de acordo com as estruturas triclinica (P_1) e monoclinica (P_{2_1}) da celulose de tipo Ia e Ib, respetivamente.....	45
Figura 23 - Micrografias de SEM das membranas (A) CB.A5.P0 e (B) CB.A5.P40, obtidas com várias ampliações.	48
Figura 24 - Curvas de titulação para as diversas membranas compósitas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40.	50
Figura 25 - Capacidade de troca iónica (CTI, ♦) e de absorção de água (CAA, ◇) das membranas compósitas da série CB.A5.Px em função da fração ponderal de agente reticulante. A linha pontilhada serve apenas de indicador visual.	51
Figura 26 - Espectros de impedância obtidos a várias temperaturas e com a configuração TP das membranas CB.A.5.P0 a (A1) 30% HR e (A2) 98%HR, e CB.A5.P40 a (B1) 30% HR e (B2) 98%HR.....	52
Figura 27 – Comparação dos espectros de impedância de várias membranas obtidos na configuração TP a 60 °C com (A) 30% HR - (B) e (C) são sucessivas ampliações da zona de baixa impedância de (A) - e com (D) 98% de HR.	54
Figura 28 - Condutividade protónica em função da temperatura para as várias membranas à base de CB medida com diferentes níveis de HR: (A) 30%HR; (B) 60%HR; (C) 80%HR; (D) 98%HR.....	55

Figura 29 - Condutividade protônica em função da capacidade de troca iônica a 94 °C em diferentes condições de HR.....	56
Figura 30 – Representação da condutividade medida a 80 °C(○) e 94 °C (●) e 98% HR em função da capacidade de absorção de água das respectivas membranas.....	57
Figura 31 - Condutividade total em função da temperatura para as membranas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.P10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40, a várias HR. As linhas a tracejado correspondem ao ajuste à Equação 17.	58
Figura 32 - Condutividade total da membrana CB.A5.40 medida na configuração TP (símbolos abertos) e IP (a cheio) representada em função da temperatura em diferentes condições de humidade relativa: ◇) 30% HR; □) 60% HR; Δ) 80% HR; ○) 98% HR.....	60
Figura 33 - Comparação da condutividade protônica da membrana CB.A5P40 (□) com linhas a cheio as membranas de (A) Nafion® (●) e (B) Aquivion® (◆) com linhas a tracejado.	61
Figura A.1 –Micrografias adquiridas por SEM, com baixa ampliação de membranas de CB pura.....	72
Figura A.2 – Micrografias SEM das membranas série (A) CB.A5.P10 e (B) CB.A5.P20, obtidas com várias ampliações	72
Figura A.3 – Espetros de FTIR-ATR da membrana CB.A5.P40; (A) antes e (B) após as medidas de condutividade	73
Figura A.4 – Representação da estrutura da celulose de tipo Ia: A) cadeia polimérica; B) duas cadeia poliméricas ligadas por pontes de H; C). Realização com a aplicação Mercury 3.0 (Build RC5,), a partir dos dados publicados por Nishiyama e colaboradores [65]. Os átomos de H são omitidos.....	74
Figura A.5 – Evolução do módulo de armazenamento e do fator de perda da membrana CB.A5.P40 previamente seca em função da temperatura obtido por Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Esta análise foi realizada num equipamento de DMA Tritec 2000 (Triton Technologies), colocando a amostra num envelope de aço (<i>material pocket</i>) e usando a flexão num ponto como modo de deformação. No programa de temperaturas usou-se a velocidade de aquecimento de 2,0 °C/min, sendo as amostras aquecidas desde -110 °C até 180 °C, usando as frequências de 1 Hz e 10 Hz, com um deslocamento de 0,020 mm. As amostras, foram previamente acondicionadas a 50% de humidade relativa (membranas e polímero), sendo sujeitas a uma secagem <i>in situ</i> a 130 °C, durante 30 min, com uma velocidade de aquecimento de 3,0 °C/min, usando um deslocamento de 0,020 mm.	75

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais tipos de pilhas de combustível. (adaptado de [2])	5
Tabela 2 - Exemplos de membranas reticuladas com incorporação de polímeros solúveis em água.	16
Tabela 3 - Lista das membranas compósitas de celulose bacteriana preparadas.....	23
Tabela 4 - Simulações da capacidade e da frequência de relaxação para as geometrias de eletrodo TP ($S=0,469 \text{ cm}^2$, $L=4,37 \times 10^{-3} \text{ cm}$) e IP ($S=0,0145 \text{ cm}^2$, $L=1,30 \text{ cm}$), assumindo para o cálculo da resistência uma condutividade de $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ *.	36
Tabela 5 – Energias de ativação de acordo com a Equação (16) e parâmetros de ajuste à Equação (17) estimados para as diferentes membranas em diferentes HR.	59
Tabela 6 - Energias de ativação obtidas em diferentes condições de HR para as membranas de Nafion [®] e Aquivion [®]	62

Lista de abreviaturas

AC – corrente alternada (do inglês *alternating current*)
TGA – análise termo-gravimétrica
ASS – ácido sulfossuccínico
CAA – capacidade de absorção de água
CB – celulose bacteriana
CC – camada catalítica
CDG – camada de difusão gasosa
CDM – dimetanol ciclo-hexano (*cyclohexane dimethanol*)
CTI – capacidade de troca iônica
DMA- análise mecânica dinâmica (*dynamical mechanical analysis*)
DMAc – *N,N*-dimetilacetamida
DR-X – difração de raios-X
EDMA –dimetacrilato de etileno (*ethylene dimethacrylate*)
EIE – espectroscopia de impedância electroquímica
EP – eletrólito polimérico
EDS – espectroscopia de dispersão de energia
FTIR-ATR – espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier em modo de reflectância total atenuada (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Attenuated Total Reflectance*)
GA – pentano-1,5-dial, nome comum *Glutaraldeído*
HPA – heteropoliácido
HR – humidade relativa
HS – Hestrin-Schramm
IP – no plano (*In-Plane*)
KPS – persulfato de potássio
MEA – camada de difusão gasosa, quando associada à membrana ou camada catalítica
PBI – polibenzimidazole
PBI-AF – PBI com ácido fosfórico
PBI5N – poli-2,2'-(2,6-piridina)-5,5'-dibenzimidazole
PC – pilha de combustível
PCA – pilha de combustível alcalina
PCAF – pilha de combustível de ácido fosfórico
PCCF – pilha de combustível de carbonato fundido
PCEP – pilha de combustível de eletrólito polimérico
PCOS – pilha de combustível de óxido sólido

PEG- poli (etileno glicol)

PEGDA – diacrilato de poli (etileno glicol) (*poly (ethylene glycol) diacrylate*)

PMA- ácido fosfomolíbdico

PSA – polímero solúvel em água

PSPMA- poli (metacrilato de 3-sulfopropilo) na forma ácida

PSSA – ácido poli (estireno sulfónico) na forma ácida

PSPEEK – poli (éter éter *cetona*) sulfonada (*sulfonated poly (ether ether ketone)*)

PSPMAK – poli (metacrilato de 3-sulfopropil) de sal de potássio (*poly (3-sulfopropyl methacrylate potassium salt)*)

PSSNa – poli (estireno sulfonato de sódio) (*poly (sodium 4-styrene-sulfonate)*)

PVA – álcool poli (vinílico) (*poly (vinyl alcohol)*)

PWA – ácido fosfotúngstico (*phosphotungstic acid*)

SEM – microscopia eletrónica de varrimento

SiWA – ácido silicotúngstico

TFE – Tetrafluoroetileno

TP – através do plano (*Through-Plane*)

VTF – equação de Vogel-Tammann-Fulcher

Lista de Símbolos

- A – parâmetro de ajuste da equação VTF.
B – parâmetro de ajuste da equação VTF
C – capacidade
C_s – capacidade de dispersão
c – comprimento da membrana
E_a – energia de ativação
F – constante de Faraday (96485,3 C.mol⁻¹)
h – espessura da membrana
I – intensidade da corrente elétrica
I₀ – amplitude da corrente elétrica alternada
L – largura da membrana
Q – calor
M_{NaOH} – concentração molar do NaOH
m_m – massa da membrana molhadas
m_s – massa da membrana seca
R – constante universal dos gases perfeitos (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)
R_t – resistência elétrica total do eletrólito
S – área do eletrodo
t – tempo
T – temperatura (em K ou °C)
T₀ – parâmetro de ajuste da equação VTF
T_g – temperatura de transição vítrea
V – diferença de potencial elétrico
V₀ – amplitude da tensão elétrica alternada
V_{NaOH} – volume de NaOH
W – trabalho elétrico
Z – impedância
Z' – parte real da impedância
Z'' – parte imaginária da impedância

Símbolos gregos

- d – distância interplanar
ε_r – permissividade elétrica relativa do meio
ε₀ – permissividade elétrica no vácuo (8,854×10⁻¹² F.m⁻¹)
σ – condutividade protônica
ω – frequência angular
ω₀ – frequência de relaxação
θ – ângulo de fase
λ – comprimento de onda da radiação-X

Preâmbulo

O desenvolvimento da tecnologia de pilhas de combustível tem crescido nas últimas décadas devido à crescente demanda por fontes de energia mais limpas e eficientes. Existem atualmente extensos programas de desenvolvimento científico-tecnológico e de apoio à comercialização da tecnologia um pouco por todo o mundo, embora seja nas três regiões de maior dimensão socioeconómica (Europa, América do Norte e Ásia) que o investimento é maior. Cabe a este propósito destacar a europeia *Joint Technology Initiative for Hydrogen and Fuel Cells* (JTI-FCH). Esta parceria público-privada entre a União Europeia e várias sociedades empresariais e instituições académicas tem como objetivo declarado a promoção da comercialização e utilização em massa das pilhas de combustível já em 2020. Neste contexto, a tecnologia das pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PCEP), impulsionada pela sua potencial aplicação em veículos elétricos de segunda geração, é seguramente a tecnologia mais madura, também comercialmente.

Uma das principais barreiras tecnológicas para o desenvolvimento das PCEP está relacionada com as propriedades de transporte do material do eletrólito. O eletrólito de uma PCEP é desde há mais 30 anos e sem reais alternativas um polímero perfluorado funcionalizado com ácido sulfónico (o mais conhecido é o Nafion[®], da Dupont), cuja condutividade protónica se mantém nos níveis necessários ($0,01-0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) apenas em condições de humidade relativa elevada (próximas da saturação), o que por sua vez limita a temperatura máxima de operação da pilha a cerca de 90°C , necessárias para o eficaz aproveitamento das propriedades das membranas perfluoradas. [1] A outra grande barreira é o custo elevado devido, por um lado à utilização de catalisadores de platina, e por outro ao processo de fabrico da membrana polimérica, que ao ser baseado na química do flúor partilha as dificuldades e elevado custo associado à manipulação de produtos químicos de elevada toxicidade, problema que se estende ao reaproveitamento e reutilização destes componentes.[2]

O objetivo inicial deste trabalho é a avaliação do potencial de membranas de permuta protónica para aplicação em pilhas de combustível de temperatura intermédia ($>100^\circ\text{C}$) ou baixa humidade ($<90\%$ humidade relativa). O programa de trabalhos contemplava, por um lado, a preparação e caracterização de membranas baseadas em polímeros perfluorados comerciais (Nafion[®], Aquivion[®]) com propriedades melhoradas em condições de baixa humidade por adição de uma segunda fase híbrida orgânica-inorgânica com funcionalização ácida, e por outro lado, explorar o potencial de membranas baseadas em celulose bacteriana com funcionalização ácida. Enquanto o primeiro objetivo pretende apenas a melhoria das propriedades de um material comercial, o desenvolvimento de membranas baseadas em celulose é mais ambicioso, pressupondo desde logo a criação de um novo material que, para além do potencial de facto

demonstrado ao nível da condutividade protónica, apresenta importantes vantagens do ponto de vista da composição, uma vez que não contém flúor. Este potencial foi justamente revelado logo no início do trabalho, após a realização de um conjunto de ensaio preliminares que permitiu definir uma metodologia de processamento de membranas de celulose com níveis de funcionalização ácida e condutividade protónica promissores. Estes resultados determinaram a centralização do trabalho no desenvolvimento e caracterização destas membranas, em colaboração estreita com a Investigadora do CICECO Doutora Carmen Freire do grupo de investigação em Biorrefinarias, Materiais Biológicos e Reciclagem.

O trabalho está organizado em quatro capítulos: introdução, materiais e métodos, discussão de resultados e conclusões. Na introdução faz-se uma revisão das tecnologias associadas às pilhas de combustível e uma breve descrição do seu modo de funcionamento. A realização experimental é descrita no capítulo II, onde se incluem a preparação dos materiais e as metodologias utilizadas para a sua caracterização, tanto física como química recorrendo a diversas técnicas, como FTIR-ATR, DR-X, TGA, SEM, capacidade de troca iónica, capacidade de absorção de água e espectroscopia de impedância. No capítulo III são apresentados e discutidos os resultados obtidos, começando por um estudo preliminar sobre membranas de celulose bacteriana. De seguida são abordados os resultados do estudo efetuado a diferentes membranas compósitas de celulose bacteriana, onde se estudaram as propriedades físico-químicas, a sua estabilidade térmica, e o seu comportamento elétrico. No final do capítulo é abordado o estudo comparado entre as membranas comerciais e a membrana compósita BC.A5.P40.

Finalmente, no último capítulo apresenta-se um balanço do trabalho efetuado elencando as principais conclusões e algumas sugestões para trabalho futuro. Complementam estes capítulos a listagem de referências bibliográficas e uma secção de anexos.

Capítulo I

Introdução

Nesta secção, apresenta-se uma revisão do estado da arte com o objetivo de contextualizar o leitor sobre os aspetos funcionais dos materiais estudados neste trabalho tendo em vista a sua aplicação como eletrólitos em pilhas de combustível. O capítulo inicia-se com uma abordagem geral da tecnologia das pilhas de combustível, fazendo uma breve descrição do seu princípio de funcionamento. Aprofunda-se o conhecimento sobre as pilhas de combustível com membrana polimérica (PCEP) de permuta protónica, destacando os componentes e principais materiais utilizados nesta tecnologia. Destaca-se o eletrólito através de uma apresentação detalhada das duas soluções comerciais dominantes para operação até 90 °C – as membranas perfluoradas do tipo Nafion® e entre 120 e 160 °C – compósitos à base de ácido fosfórico e polibenzimidazole e, finalmente, as membranas alternativas à base de polímeros solúveis em água. O capítulo finaliza com a apresentação de membranas à base de quitosano e de celulose como exemplos de materiais com origem renovável com possível aplicação em PCEP e que de algum modo inspiraram este trabalho.

1. Pilhas de combustível

As pilhas de combustível são sistemas de conversão de energia química em energia elétrica e térmica de forma direta, produzindo corrente contínua pela combustão eletroquímica de um combustível, como por exemplo o H_2 . Dos vários tipos de pilhas de combustível existentes, todas tem como base o mesmo princípio de funcionamento.

A sua estrutura consiste numa camada eletrolítica em contacto com um ânodo e um cátodo poroso em cada lado da membrana, conforme a representação esquemática apresentada na Figura 1.

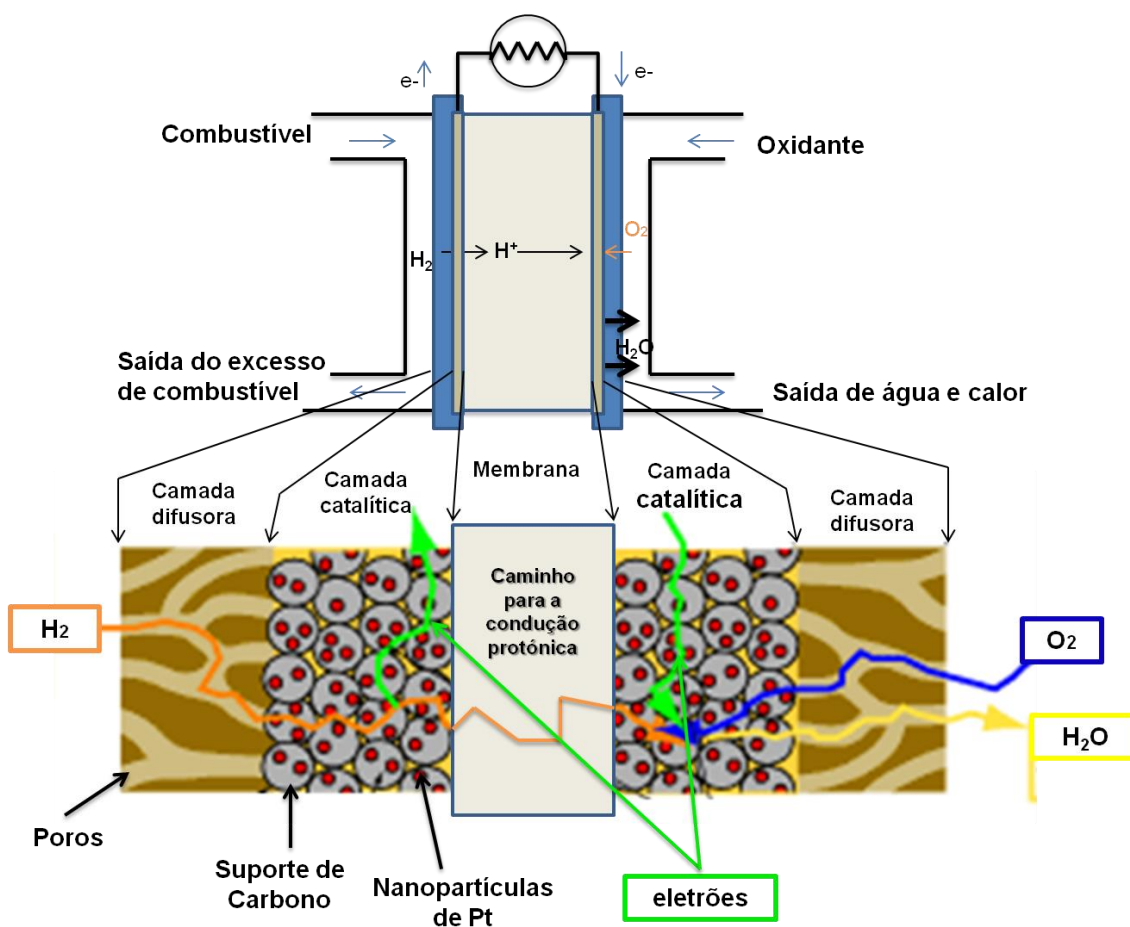


Figura 1 – Esquema simplificado de uma PCEP.(adaptado de [3, 4])

Numa pilha de combustível, os combustíveis são continuamente alimentados, na forma gasosa (hidrogénio, metano) ou líquida (metanol), pelo ânodo (elétrodo negativo) e um oxidante (O_2) este é fornecido continuamente ao cátodo (elétrodo positivo), encontram-se separados por um eletrólito. A reação eletroquímica que ocorre nos elétrodos produz corrente contínua, por intermédio de duas semirreações eletroquímicas nos elétrodos: a oxidação do combustível no ânodo e a redução do oxidante no cátodo.[1] A reação global para o caso mais simples do

hidrogénio como combustível e o oxigénio como oxidante é expressa pela reação (1), tendo como produtos resultantes água e calor (Q) [1-4]:



o trabalho (W) realizado durante este processo é igual à diferença da energia livre de Gibbs entre os produtos e os reagentes (ΔG), o que em termos elétricos corresponde ao trabalho realizado pelos eletrões com a carga total, $n_e F$, quando se movimentam através da diferença de potencial E, ou seja

$$W = \Delta G = -n_e F E \quad (2)$$

em que n é o número de eletrões transferidos por mol de moléculas do combustível (neste caso 2, por se tratar do hidrogénio) e F é carga transportada por uma mol de eletrões (designada como constante de Faraday cujo valor é $96.485 \text{ C.mol}^{-1}$). [1-3] Como a constante de equilíbrio da reação (1) depende exponencialmente de ΔG , pode expressar-se E em função das atividades dos reagentes (a_{H_2} e a_{O_2}) e do produto (a_{H_2O}) de acordo com a equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (3)$$

em que E^0 é o potencial correspondente à reação (1) nas condições padrão de pressão (1 atm) e temperatura (298 K), R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). O valor de E é da ordem de 1,2 V à temperatura ambiente (correspondente a E^0), diminuindo com o aumento da temperatura. [1, 2]

Na prática, o valor de E é consideravelmente inferior a 1 V, devido à polarização nos elétrodos e à queda óhmica associada ao transporte dos iões através do eletrólito (é aceitável que E esteja entre 0,6 e 0,7 V), o que diminui a corrente elétrica resultante. [2] Por outro lado, mesmo 1 V é um valor demasiado baixo para a maioria das aplicações (uma bateria de telemóvel, por exemplo, fornece uma voltagem entre 3 e 4 V), sendo por isso necessário associar várias células elementares em série (literalmente numa pilha) para aumentar a diferença de potencial total. A corrente elétrica no sistema (I) é diretamente proporcional à área onde ocorre a reação, sendo a potência gerada pela pilha dada pelo produto VI. [5, 6]

É de notar que uma pilha de combustível só produz energia elétrica, enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos aos elétrodos, pelo que se pode considerar a pilha de combustível como uma bateria secundária (em que a pilha é recarregada continuamente através de uma fonte externa). [2]

Uma das vantagens inerentes das pilhas de combustível (PC) é a sua potencialmente elevada eficiência (η) na realização do trabalho elétrico a partir da energia total disponível no

combustível. Esta energia corresponde à diferença de entalpia entre os produtos e os reagentes (ΔH), que é de $\sim 286 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a 25°C e 1 atm para a reação (1), sendo a fração utilizada para realizar o trabalho $\Delta G \sim 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (reação (2)), nas mesmas condições. A eficiência teórica da célula é pois dada por $\Delta G/\Delta H = 0,83$. [1, 2] Considerando a equação (2) e a equação de Nernst (equação (3)), é óbvio que η varia com o potencial de célula, sendo útil expressar a eficiência em termos do potencial da célula como $0,83/(1,2 \times E)$ (recorde-se que 1,2 V é o valor de E^0). Outro aspeto relevante do funcionamento de uma PC, e que constitui uma diferença fundamental relativamente a, por exemplo, um motor de combustão interna, é o fato de a fração de combustível convertido para produzir a corrente elétrica diminuir à medida que se aumenta a quantidade de combustível fornecido até ao valor estequiométrico. [1,2] Isto acontece porque a atividade do combustível (H_2) diminui com o aumento da atividade do produto (H_2O). Todos estes fatores contribuem para que na prática a eficiência de uma pilha de combustível seja consideravelmente inferior ao máximo termodinâmico (0,83). Valores entre 0,4 e 0,6 são realistas, dependendo do tipo de PC e das condições de operação, nomeadamente a temperatura.

As PC podem operar numa larga gama de temperaturas, desde a temperatura ambiente até 1000°C , o que obviamente pressupõe a utilização de materiais diferentes (desde polímeros a cerâmicos, passando por sais fundidos) e em que a espécie iónica transportada pelo eletrólito é também diferente (prótons, iões óxido e carbonato). A classificação mais comum das PC baseia-se no tipo de eletrólito utilizado, conforme se apresenta na Tabela 1. [1,2,3, 6] Os principais tipos de pilhas de combustível de baixa temperatura (até 200°C) são as pilhas de combustível alcalina (PCA), as pilhas de combustível de ácido fosfórico (PCAF) e as pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PCEP), sendo os tipos de alta temperatura as pilhas de combustível de carbonatos fundidos (PCCF, $600\text{-}650^\circ\text{C}$) e as pilhas de combustível de óxido sólido (PCOS). [1, 2]

O combustível genericamente utilizado nas PC não é o hidrogénio puro, mas sim uma mistura gasosa que contém além de H_2 , vapor de água, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e enxofre (S), chama-se de gás de reforma e provém da transformação catalítica heterogénea de um combustível primário como hidrocarbonetos, álcoois, entre outros. Nas PC de baixa temperatura o processo de reforma tem de ser necessariamente externo, nas de alta temperatura não é necessário tal processo externo que encarece todo o sistema da PC. A eficiência dos sistemas a baixa temperatura é menor, porque é necessária energia para o processo de reforma dos gases. [7]

Tabela 1- Principais tipos de pilhas de combustível. (adaptado de [2])

Tipo	Eletrólito	Ião	Temp. de operação	Combustível	Eficiência (sistema)	Aplicações
PCA	KOH	H ⁻	60-120 °C	H ₂ puro	35-55%	Unidades estacionárias e veículos
PCEP	Polímero sólido (Nafion [®]) ou compósito polímero/H ₃ PO ₄	H ⁺	50-90 °C ou 120-160 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂)	35-45%	Veículos, unidades estacionárias de baixa potencia
PCAF	Ácido Fosfórico	H ⁺	~200 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂ , 1% CO)	40%	Unidades estacionárias
PCCF	Mistura de carbonatos alcalinos (Li, Na e/ou K)	CO ₃ ²⁻	~650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , outros hidrocarbonetos (tolera CO ₂)	>50%	Unidades estacionárias de cogeração de eletricidade/calor
PCOS	óxido cerâmico (ZrO ₂) _{1-x} (Y ₂ O ₃) _x	O ²⁻	entre 700 e 1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , outros hidrocarbonetos (tolera CO ₂)	>50%	Unidades estacionárias de cogeração de eletricidade/calor

Dentro da variedade de PC disponíveis, no âmbito deste trabalho importa destacar as PC com eletrólitos transportadores de prótons (PCAF e PCEP). As PCAF utilizam o ácido fosfórico (H₃PO₄) como eletrólito, que para além de ser um excelente condutor protónico tolera a presença de CO₂ e não é muito volátil a temperaturas da ordem de 200 °C, que são as condições ótimas de utilização, solidifica a 42 °C.[2, 7] Além disso, o uso de ácido concentrado minimiza a pressão do vapor de água, o que ajuda no controlo da quantidade de água na pilha. Esta variedade de pilhas não pode ser utilizada a temperaturas superiores a 210 °C, porque acima desta temperatura o ácido sofre uma transição de fase desfavorável que o torna um mau eletrólito.[2] A operação a temperaturas superiores a 120 °C implica uma tolerância ao CO até 1%, que é um valor muito superior ao tolerado pelas PCEP de baixa temperatura.[2, 6] No entanto, o risco de envenenamento dos catalisadores por CO e S é ainda assim considerado uma desvantagem deste tipo de pilhas, que requerem a utilização de eletrocatalisadores à base de metais nobres (nomeadamente platina (Pt)).[2,6, 7]

As PCEP também se baseiam em eletrólitos condutores protónicos, mas neste caso são membranas poliméricas sólidas. O facto de se tratar de um sistema no estado sólido oferece várias vantagens do ponto de vista da implementação da tecnologia, o que associado à baixa

temperatura de operação tem tornado a tecnologia das PCEP como a tecnologia mais testada e implementada. Os eletrólitos poliméricos apresentam elevada condutividade iónica ($0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) e excelentes propriedades mecânicas.[9] Estando na base deste trabalho, as PCEP são apresentadas em maior detalhe na secção seguinte.

1.1. Pilha de combustível de eletrólito polimérico (PCEP)

As PCEP são a tecnologia de pilhas de combustível mais estudada e atualmente mais perto da comercialização alargada.[5] As possíveis aplicações para este tipo de pilhas são veículos elétricos (o *Honda FCX*, entre outros), fontes residenciais e aparelhos portáteis, para além de aplicações especiais como no programa espacial *Gemini*.[9]

De seguida é apresentado o princípio de funcionamento de uma PCEP, assim como uma descrição detalhada dos seus componentes, que precede uma revisão e apresentação em secções separadas os principais tipos de eletrólitos poliméricos, incluindo os de alta temperatura.

1.2. Princípio de funcionamento

A Figura 2 representa o esquema de uma PCEP. As semirreações anódica e catódica associada à reação global (1) podem escrever-se, respetivamente, como:



o hidrogénio é oxidado no ânodo dando origem a eletrões, que seguem através do circuito externo até ao cátodo, desta forma originando corrente elétrica, e os protões são transportados através do eletrólito polimérico, também até ao cátodo. Aqui, os eletrões combinam-se com o oxigénio e com os protões originando água (líquida ou no estado vapor, dependendo da temperatura de operação da pilha) e calor.[1, 9]

Este processo é conduzido numa estrutura tri-camada constituída pela membrana, que permite o transporte seletivo de protões, e pelos elétrodos dispostos em ambas as superfícies da membrana, onde ocorrem as reações eletroquímicas (4) e (5). Este conjunto nuclear da membrana e de elétrodos é normalmente designado pelo acrónimo MEA, do inglês *membrane electrode assembly*.

Cada MEA gera uma diferença de potencial de 0,6-0,7 V, pelo que potenciais superiores são obtidas através do empilhamento de várias MEA em série, o que corresponde a uma PC.[9] A conetividade elétrica entre as diferentes MEA é assegurada por placas bipolares, através da

ligação do ânodo de uma célula ao cátodo de outra e assim sucessivamente, conforme se esquematiza na Figura 2.

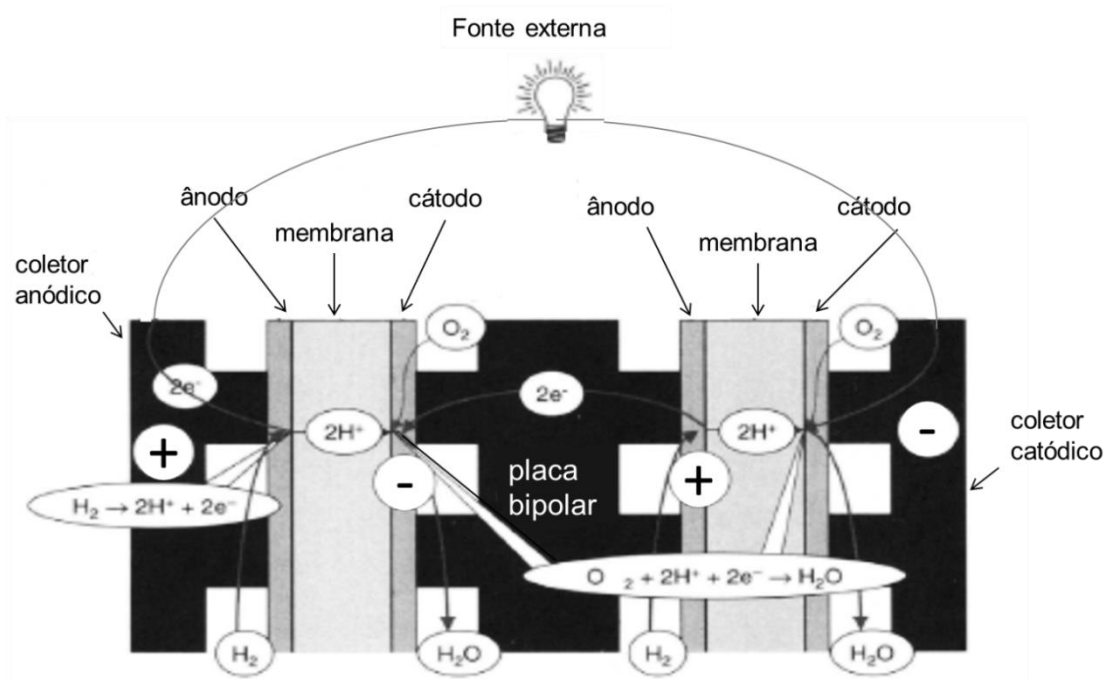


Figura 2 – Empilhamento de várias MEA em série, separadas pelas placas bipolares.[9]

As placas bipolares atuam não só como coletores de corrente, mas também asseguram a estanqueidade entre o compartimento anódico e catódico e a distribuição do combustível e do comburente na superfície dos eletrodos.[1, 11] Além disso, as placas bipolares fornecem a necessária estabilidade mecânica à pilha, uma vez que a MEA é de espessura reduzida (tipicamente inferior a 100 μm) para reduzir potenciais perdas ôhmicas.[3]

1.3. Componentes de uma PCEP

Do ponto de vista dos materiais e do seu papel funcional numa PC, são quatro os componentes principais: a membrana, o cátodo, o ânodo e a placa bipolar. As placas bipolares assumem um papel fundamental na conectividade elétrica e na distribuição dos gases entre as MEA de uma pilha, sendo simultaneamente o seu suporte estrutural. Para além da resistência mecânica, o material que as constitui tem que ser um excelente condutor eletrónico (e um mau condutor protónico), mas deve ser facilmente conformável em componente estanques. São na esmagadora maioria fabricadas em materiais compósitos de matriz polimérica (termoendurecível ou termoplástica) com nanopartículas de grafite dispersas como segunda fase a conferir a necessária condutividade electrónica.[1,2,9]

A MEA é o centro funcional da pilha de combustível onde, para além das propriedades de transporte e resistência mecânica da membrana, a que se voltará de seguida, a microestrutura

dos elétrodos é fundamental para o melhor desempenho eletrocatalítico. Os elétrodos são compostos por uma camada de difusão gasosa (CDG), que se encontra em contato direto com o combustível (lado anódico) ou o oxidante (lado catódico) e uma camada catalítica (CC), que recobre a superfície entre os elétrodos e os eletrólitos, como se esquematiza na Figura 3 para o caso de um cátodo.

A CC é uma mistura de três materiais que têm como função promover a aproximação dos reagentes intervenientes nos processos de elétrodo e ao mesmo tempo facilitar a libertação dos produtos finais da reacção global (entre (4) e (5)). O cátodo tem de assegurar o transporte, até ao local da reacção (5), de eletrões provenientes do ânodo da MEA adjacente, dos prótons provenientes do eletrólito e do oxigénio do comburente. Isto implica a utilização de uma estrutura porosa (para facilitar o acesso do gás e simultaneamente a saída da água) composta por um suporte condutor eletrónico (carvão) e um suporte condutor protónico do mesmo material da membrana, que serve também para assegurar uma ligação íntima com esta. Como as PCEP operam a temperaturas baixas, a cinética dos processos de elétrodo é lenta, sendo por isso fundamental a utilização de um catalisador nesta mistura. Este catalisador é constituído por nano-partículas de Pt, com um tamanho ótimo de ~ 3 nm, suportadas nas partículas de carvão condutoras, em quantidades inferiores a $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de área da membrana coberta pelo elétrodo.[12]

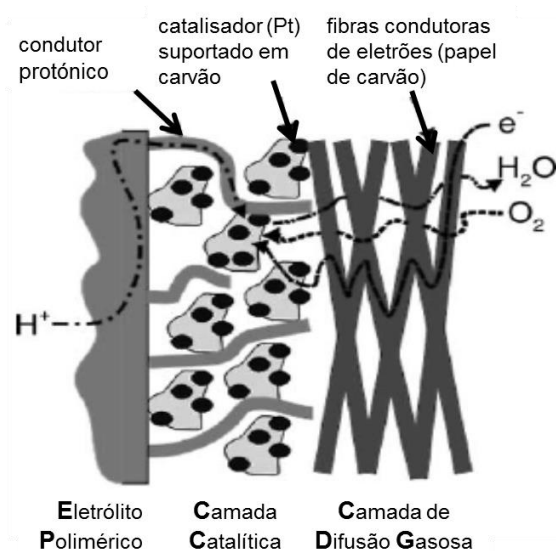


Figura 3- Representação esquemática da de um cátodo composto por uma camada catalítica entre o eletrólito polimérico e a camada de difusão gasosa. A estrutura do ânodo é equivalente, podendo no entanto variar na quantidade e composição do catalisador.[12]

Têm sido feitos esforços de modo a reduzir a carga de Pt, e por conseguinte o custo, através da utilização de ligas de platina com metais de transição. No entanto, a razão custo/benefício obtida não tem sido favorável.[12]

Sobre a CC é utilizada uma CDG com elevada porosidade, que tem como função melhorar a distribuição do gás por toda a superfície do eletrodo, facilitando o acesso dos reagentes e a retirada dos produtos da reação. A CGD tem obviamente de ser elétrica e termicamente condutora, e uma vez que atua como suporte mecânico do eletrodo, tem de ser suficientemente flexível para garantir o contacto elétrico com a CC. Os materiais que a compõem baseiam-se maioritariamente em materiais com carbono em forma de folhas, tecido ou fibras de carvão, numa estrutura tipo malha. No cátodo, as características de hidrofobicidade da CGD assumem particular relevância para impedir que a água líquida produzida entupa os canais limitando o acesso do oxigénio.[1,10, 12]

O ânodo apresenta uma estrutura semelhante ao cátodo, sendo, no caso de uma PCEP a funcionar a H_2 de elevada pureza (<1 ppm de CO, <10 ppb compostos sulfurados), normalmente necessária uma menor quantidade de catalisador (da ordem de $0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$ de Pt).[9] Em pilhas a funcionar diretamente com o metanol como combustível ou em sistemas com hidrogénio de baixa pureza, a quantidade catalisador terá forçosamente de ser superior e no caso do metanol é utilizada, em vez da platina pura, uma liga de platina com ruténio (85Pt:15Ru, % molares) para reduzir os efeitos negativos da adsorção física de CO ou compostos de S no catalisador, com consequências muito negativas para o desempenho global da pilha.[12]

O eletrólito é o elemento central a partir do qual se desenvolve a MEA e toda a PCEP. Tem de possuir elevada condução protónica (entre $0,01$ e $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) e condutividade eletrónica residual. Por outro lado, deve ter uma certa resistência mecânica e química ao ambiente ácido resultante da formação de protões. Deve ainda apresentar baixa permeabilidade física a líquidos e a gases de modo a que o combustível e o comburente não atravessem a membrana por simples difusão em fase gasosa ou líquida, e sim devido ao gradiente de potencial eletroquímico. [12-14]

Para além do baixo custo de materiais e de fabrico absolutamente necessários para a sustentabilidade económica da tecnologia num mercado muito concorrencial com várias soluções alternativas, existe uma pressão cada vez maior no sentido da sustentabilidade ambiental. É a tentativa de dar resposta a estas exigências que está na base do desenvolvimento das membranas produzidas e caracterizadas neste trabalho. Apresenta-se de seguida as soluções comerciais presentemente utilizadas com objetivo de estabelecer um quadro de referência a partir do qual, nas seções posteriores, se apresentam soluções alternativas baseadas em polímeros solúveis e com origem biológica, que de algum modo serviram de inspiração aos materiais apresentados.

2. Eletrólitos poliméricos

Os requisitos mencionados impõe restrições várias, que se têm revelado difíceis de ultrapassar no desenvolvimento de eletrólitos alternativos. De fato, a membrana utilizada na generalidade das implementações baseia-se num polímero perfluorado com funcionalização ácida desenvolvido pela Dupont nos anos 60 (mais tarde adquirindo a designação comercial de Nafion[®]). Este polímero foi utilizado como membrana seletiva permeável ao Na⁺ ou K⁺, na sua forma alcalina, no fabrico de NaOH ou KOH.[2, 9]

O Nafion[®] é usado em PCEP desde o início dos anos 70 e mantém-se como o material de referência nesta área. Contudo, devido a limitações associadas ao mecanismo de condução protónica, o Nafion[®] não pode ser utilizado em PCEP operando a temperaturas superiores a 100 °C. Muito recentemente surgiram alternativas comerciais baseadas em compósitos de matriz polimérica em que a condução protónica é assegurada por ácido fosfórico. Estas soluções permitem desenvolver PCEP de temperatura intermédia (120-160 °C) com sistemas de gestão de humidade e temperatura simplificados em comparação com os sistemas de baixa temperatura.[15] Devido à sua afinidade com a água, os polímeros solúveis em água são potenciais condutores protónicos, o que de facto tem sido confirmado em vários trabalhos.[16] Estas três classes de materiais são revistas nesta seção.

2.1. Membranas perfluoradas

As membranas mais utilizadas nas PCEP são baseadas em polímeros sulfonados de base perfluorada como o Nafion[®], que é constituído pelo copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) como cadeia principal, da qual derivam cadeias laterais com grupos de ácido sulfónico (-SO₃H) (Figura 4).[17] Uma das peculiaridades deste material é que a cadeia principal é hidrofóbica, e as cadeias laterais são altamente hidrofílicas devido ao grupo sulfónico terminal. Esta característica confere ao material uma capacidade importante para absorver e reter grandes quantidades de água (cerca de 50% do seu peso seco), da qual resulta a sua elevada condução protónica.[19]

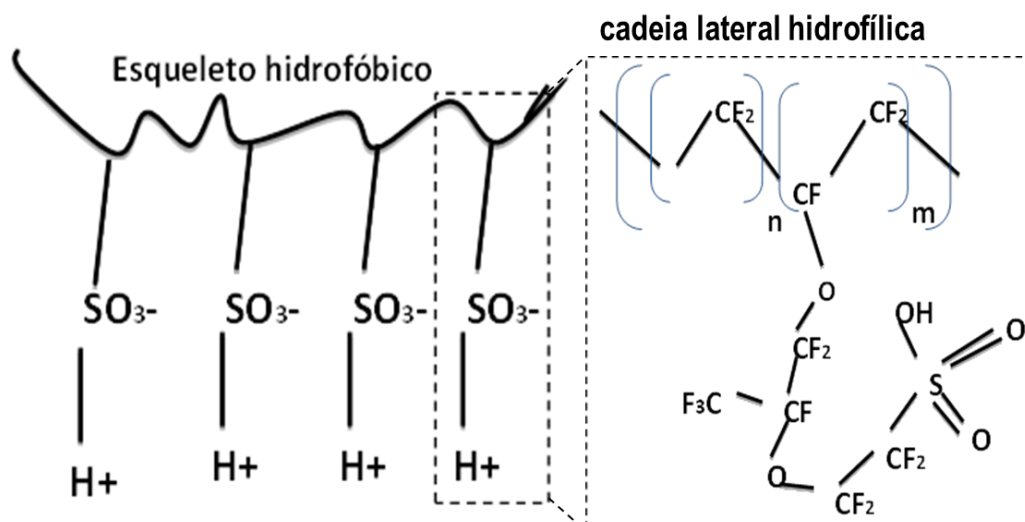


Figura 4- Representação esquemática da estrutura do Nafion®.(adaptado de [3])

O transporte de prótons nestas membranas pode ocorrer por dois mecanismos (Figura 5):

i) um mecanismo de tipo Grotthuss designado por difusão estrutural, que implica a reorganização contínua da estrutura de modo a que os prótons migrem de grupo sulfônico em grupo sulfônico, num processo mediado por moléculas de água. Este mecanismo predomina nas membranas com elevados níveis de hidratação e é o principal responsável pela condução protónica nas condições normais de funcionamento de uma PCEP, o que implica a hidratação total da membrana, possível apenas a temperaturas inferiores a 90 °C, em sistemas não pressurizados.[8,9, 11]

ii) um mecanismo veicular, em que o próton é transportado por difusão molecular de iões hidrónio (H_3O^+) através da membrana. Este mecanismo prevalece em condições de baixa humidade, quando a quantidade de moléculas de água na estrutura do polímero não é suficiente para assegurar o transporte de grandes quantidades de prótons por difusão estrutural.[8,9, 11]

Portanto, a hidratação é o fator chave para a manutenção do desempenho da PCEP, o que implica o controle da humidade na membrana através da humidificação do combustível, sendo que a água produzida no cátodo é em princípio suficiente, não sendo necessário humidificar o comburente.[9]

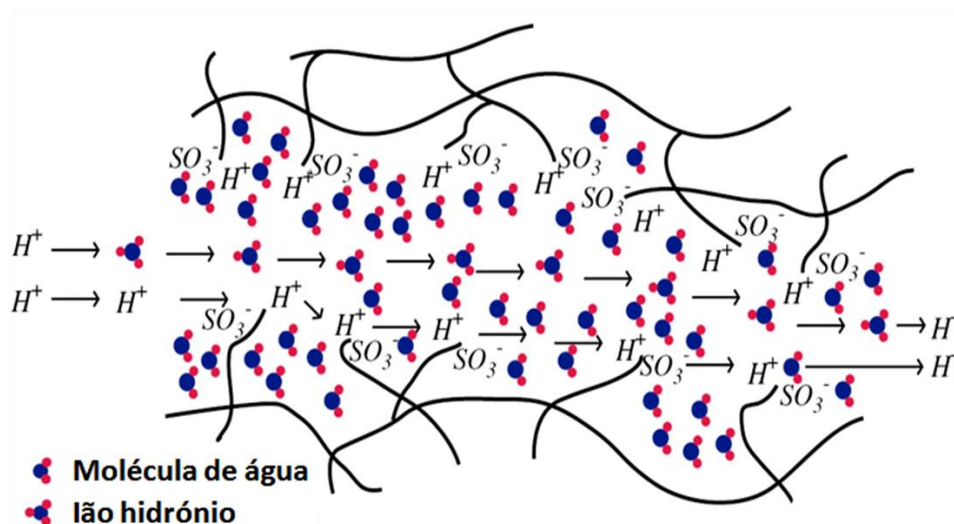


Figura 5 – Mecanismos de transporte que ocorrem nas membranas poliméricas. [20]

O Nafion[®] apresenta várias desvantagens, nomeadamente o elevado custo associado ao processo de síntese baseado na química do flúor que implica um apertado controle devido à formação de produtos intermediários tóxicos. A outra grande desvantagem é a diminuição acentuada da condutividade protónica a temperaturas superiores a 90 °C.[13,14, 17]

Mantendo a mesma base química, foi recentemente proposta pela *Solvay Solexis* uma alternativa sob a designação comercial Aquivion[®] PFSA.[21] Em comparação com o Nafion[®], este novo polímero possui cadeias laterais mais pequenas que possibilitam uma maior cristalinidade e uma temperatura de transição vítrea superior. As cadeias laterais mais pequenas também fazem com que o peso equivalente da membrana diminua, o que permite aumentar a concentração de grupos ácidos, aumentando assim a condutividade protónica. Contudo as cadeias laterais diminuem a integridade da estrutura comprometendo a resistência mecânica e a durabilidade devido aos ciclos de dilatação/contração associados à absorção/saída da água. Este polímero é vendido com especificações que permitem a operação a temperaturas superiores a 100 °C.

São várias as possibilidades para se melhorar a capacidade de retenção da água (e por conseguinte a condutividade protónica) de membranas de Nafion[®] a temperaturas superiores ao ponto de vaporização da água. A mais comum é a modificação por incorporação de fases higroscópicas inorgânicas na matriz polimérica, frequentemente apresentadas com o benefício adicional das propriedades mecânicas. Foram estudados os efeitos de vários aditivos como nanopartículas de SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZrO₂ ou Zr(HPO₄)₂, sempre com o objetivo de aumentar a concentração de grupos hidrofílicos no seio da membrana que facilitem a difusão estrutural dos prótons (Figura 6). Adjemian e colaboradores [22] sintetizaram membranas compósitas de Nafion[®] 115 (“11” refere-se ao peso molecular equivalente de 1100 Mn e “5” é a espessura da

membrana em unidades de milésimo de polegada, neste caso $5 \times 25,4 \approx 125 \mu\text{m}$) com partículas de SiO_2 (6 % em peso), cuja capacidade de retenção de água e durabilidade a 130°C são superiores às de membranas sem a sílica. Uma evolução do conceito foi proposta por Lin e colegas [24], que adicionaram às partículas de sílica funcionalização ácida com grupos sulfônicos. Estes autores verificaram que com a adição de até 3% em peso destas partículas, a condutividade da membrana de Nafion[®] aumenta até $\sim 0,11 \text{ S.cm}^{-1}$, face aos $0,048 \text{ S.cm}^{-1}$ obtidos para o Nafion[®] puro à temperatura ambiente e humidade relativa elevada. Este aumento da condutividade foi justificado pelo aumento da concentração de domínios hidrofílicos associados às partículas de SiO_2 funcionalizadas.

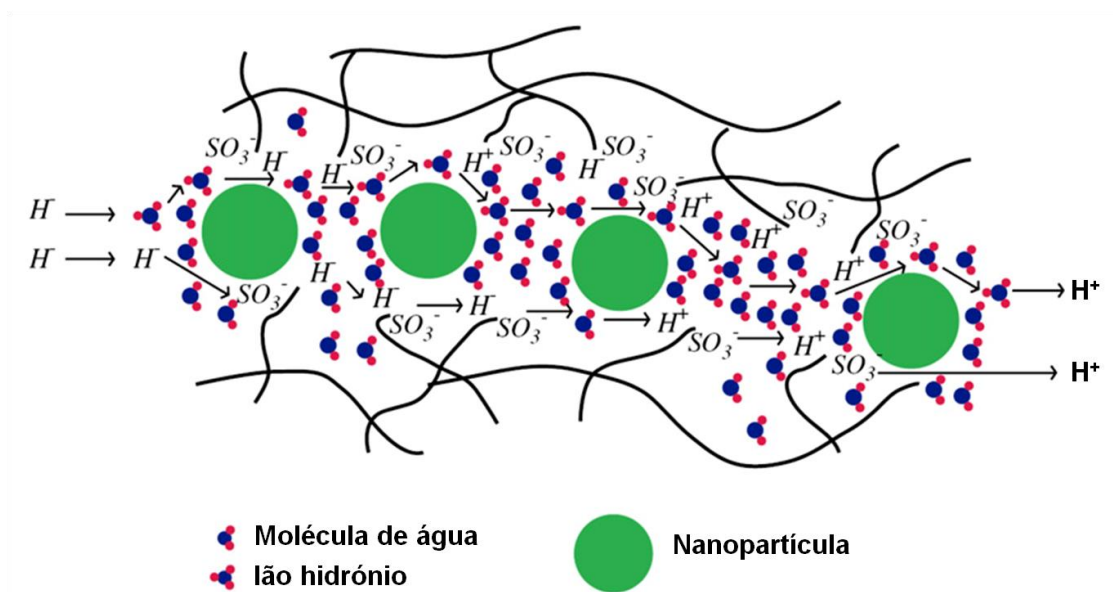


Figura 6 - Mecanismos de transporte em membranas de Nafion com adição de nanopartículas inorgânicas. [23]

Num patamar superior de complexidade, Pereira e seus colaboradores [25] conseguiram sintetizar nanopartículas mesoporosas de um material híbrido orgânico-inorgânico à base de sílica e com funcionalização ácida através de um processo sol-gel conduzido *in situ* numa suspensão de Nafion[®]. Estas membranas, contendo 13% em massa de nanopartículas apresentaram capacidades de troca iónica e de absorção de água, assim como condutividade protónica a 95°C e 70% de humidade relativa semelhantes às obtidas com o Nafion[®] padrão, à mesma temperatura mas com 100% de humidade relativa.

2.2. Membranas à base de ácido fosfórico

Para operação a temperaturas superiores a 120 °C e até 180 °C, onde é possível utilizar H₂ com teores elevados de CO e S, a opção recai numa classe de materiais completamente diferente, que são compósitos à base do ácido fosfórico e de um polímero (por exemplo o polibenzimidazole (PBI) ou um poliéter aromático baseado em piridina). O ácido assegura a condutividade protônica através de um mecanismo de Grotthuss, conferindo o polímero a necessária estabilidade mecânica. Podem referir-se duas opções comerciais que diferem no tipo de polímero utilizado: a membrana Celtec[®] P (BASF), baseada no PBI,[15] e a membrana Advent TPS[®] (Advent Technologies), baseada em piridina.[26, 27] As membranas baseadas em PBI apresentam uma elevada resistência ao teor de CO (~1%) que se encontra no combustível e possui uma excelente condutividade protônica ($\sim 10^{-2}$ S.cm⁻¹) obtido entre 120 e os 180 °C. Por outro lado, as membranas baseadas em piridina, possuem condutividade protônica ($\sim 10^{-1}$ S.cm⁻¹) obtido entre 150-200 °C, elevada tolerância ao CO, não necessita de gases humidificados e em condições de operação existe pouca degradação da membrana.

Um dos primeiros trabalhos sobre este tipo de compósitos baseados em polímeros dopados com ácido foi publicado em 1999 por Bouchet e colaboradores [28], onde se conclui que o transporte de prótons não ocorre exclusivamente através do ácido, mas sim através de um mecanismo cooperativo de dois prótons ao longo da cadeia polímero-ácido. Estes autores mediram condutividades relativamente baixas da ordem de 10⁻⁴ e 10⁻⁶ S.cm⁻¹ para membranas com H₂SO₄ e H₃PO₄, respetivamente, em condições anidras. Estes valores são muito mais baixos do que os apresentados para os materiais comerciais já referidos, o que ilustra bem a importância do processo de síntese para se obter uma boa ligação entre as duas fases e desse modo valores de condutividade utilizáveis do ponto de vista da aplicação (superiores a 0,1 S.cm⁻¹ a 160 °C).[29]

Este tipo de membranas também pode beneficiar da adição de partículas inorgânicas. Por exemplo, Di Noto e colaboradores [30] compararam o desempenho de membranas baseadas em H₃PO₄ e poli-2,2'-(2,6-piridina)-5,5'-dibenzimidazole (PBI5N), e a mesma membrana contendo 10% em peso de sílica funcionalizada com imidazole. Os resultados mostram que a degradação das propriedades mecânicas da membrana de PBI5N por adição de ácido fosfórico pode ser contrariada pela adição das partículas de SiO₂.

2.3. Membranas à base de polímeros solúveis em água

Os polímeros solúveis em água (PSA) representam uma classe de polímeros diversificados que inclui alguns polinucleótidos, polipéptidos ou polissacarídeos.[16, 33] A Figura 7 apresenta alguns dos exemplos mais citados na literatura de polímeros solúveis em água e que são a base dos correspondentes polímeros utilizados em membranas de permuta protônica para pilhas de combustível.

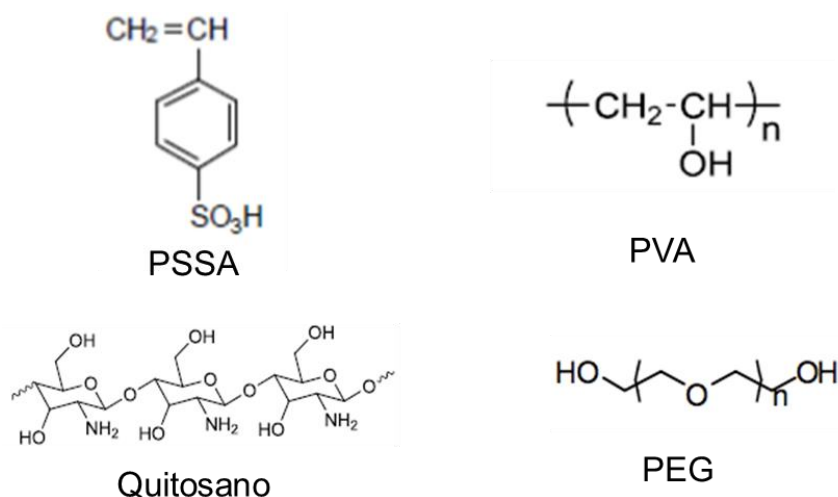


Figura 7 – Exemplos de polímeros solúveis em água.[16]

A Tabela 2 resume as propriedades mais relevantes destas membranas (condutividade e capacidade de absorção de água), detalhando igualmente a sua composição. Note-se que a maior parte dos exemplos apresentados são de membranas com mais do que um componente, normalmente reticulado. Prossegue-se de seguida com uma análise mais detalhada destes casos.

Pelo seu papel central no objeto de estudo desta tese, cabe aqui destacar as membranas de ácido poli (4-estireno sulfónico), na forma ácida (PSSA, do inglês *polystyrene sulfonic acid*). Ding e colaboradores [34] sintetizaram copolímeros de poliestireno com excertos de poli (estireno sulfonato de sódio) (PSSNa), que após a sua conversão na forma ácida (o PSSA) exibiram uma condutividade protônica de aproximadamente 0,24 S.cm⁻¹. A condutividade obtida é 3 a 5 vezes superior ao Nafion[®] 117, tendo ambos os materiais cerca de 35% em volume de água na sua estrutura. Estes autores mostraram ainda que, a exemplo do Nafion[®], a microestrutura, e em particular a constituição de separação de domínios hidrofílicos e hidrofóbicos formando canais de dimensão nanométrica, é determinante para a condutividade protônica destes materiais. Contudo, a estabilidade oxidativa destes polímeros é mais reduzida do que as composições baseadas nos polímeros perfluorados como o Nafion[®], devido à

oxidação de radicais HO• e HOO• que se formam na cadeia polimérica. Foram várias as tentativas de tentar melhorar a estabilidade química deste material, seja através de excerto ou reticulação.

Tabela 2- Exemplos de membranas reticuladas com incorporação de polímeros solúveis em água.

Polímero	Monómero ácido/ polímero	Reticulante	CAA (%)	Condutividade (S _{cm} ⁻¹)	T, HR	Ref.
PS	PSSA	-	37	0,24	-	[34]
PVA	PWA	-	-	6,27×10 ⁻³	25°C, 100%	[36]
PVA	ASS	ASS	13-80	10 ⁻³ -10 ⁻²	25-50 °C, 100%	[37]
PVA	PSSA	GA	25-35	~10-50×10 ⁻³	30°C, 0-100%	[38]
PEG	SPEEK	PEG	5-160	5,7×10 ⁻²	100°C, 40-100%	[39]
		CDM	15-150	~0,4-100×10 ⁻³	100°C, 60-100%	[39]
Quitosano	ASS	ASS e GA	-	4,5×10 ⁻²	90 °C	[41]

Deste modo, foi explorada a junção de PSSA com copolímeros perfluorados, obtendo assim eletrólitos poliméricos parcialmente fluorados. Contudo, as propriedades deste tipo de membranas, especialmente a resistência mecânica (mas também a condutividade) não são as melhores devido à incompatibilidade entre a parte hidrofílica do PSSA e a cadeia principal (hidrofóbica) que caracteriza os copolímeros perfluorados.[35]

As membranas de PSSA reticuladas têm demonstrado condutividades iguais ou ligeiramente inferiores às do Nafion[®], sendo normalmente a sua capacidade de troca iônica (CTI) superior.[33] O excesso de absorção de água resultante do caráter hidrofílico do PSSA pode provocar problemas de controle dimensional das membranas, pelo que a reticulação do PSSA beneficia se este for combinado com outros polímeros mais hidrofóbicos, como por exemplo o poli (tetrafluoroetileno) ou o poli (cloreto de vinilo).

Outro polímero solúvel em água que foi investigado para aplicação como eletrólito é o álcool poli (vinílico) (PVA, do inglês *poly (vinyl alcohol)*). Como as membranas apenas de PVA possuem uma baixa condutividade protônica (1 a 10 mS.cm⁻¹), quando comparada com a alternativa comercial, é necessária a sua funcionalização de modo a melhorar, não só a condutividade, mas também reduzir a excessiva capacidade de absorção de água do polímero original. Li e colaboradores [36] produziram membranas compósitas de PVA com ácido

fosfotúngstico (PWA, do inglês *phosphotungstic acid*), que apesar de terem boa condutividade ($6,27 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente), sofrem variações dimensionais excessivas na presença de humidade, que põe em causa as propriedades mecânicas (Tabela 2). Noutro exemplo, foram preparadas membranas compósitas de PVA com ácido sulfossuccínico (ASS) (5-30% em peso).[37] A condutividade destas membranas varia entre 10^{-3} e $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ entre 25 e 50 °C. Paralelamente, a capacidades de absorção de água aumenta de 13 até 78 %, com o aumento da quantidade de ASS no intervalo mencionado, o que permitiu correlacionar a maior capacidade de absorção de água com o aumento da condutividade protónica.

O PVA foi um dos polímeros mais investigados como uma possível matriz para polímeros solúveis em água, incluindo o já mencionado PSSA. A condutividade protónica máxima destas membranas foi obtida para 35% em peso de PSSA. Este estudo incidiu sobre o comportamento em condições de humidade relativa baixa, tendo sido apontado um valor relativamente elevado $1,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 30% de HR e 30 °C, valor que é duas ordens de grandeza superior à condutividade obtida para membranas puras de PVA ($2,27 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$).[38]

O poli etileno glicol (PEG) é também um polímero solúvel em água que pode ser combinado com o poli (*cetona* diéter) sulfonada (SPEEK, do inglês *sulfonated poly (ether ether ketone)*) e diferentes agentes reticulantes, como o próprio PEG ou o dimetanol ciclo-hexano (CDM, do inglês *cyclohexane dimethanol*).[39] A condutividade protónica obtida foi de $5,7 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para a membrana de SPEEK/PEG numa razão de 67:33 em peso, o que é comparável à do SPEEK puro ($5,6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). A utilização de CDM como agente reticulante permitiu obter membranas estáveis a temperaturas mais elevadas relativamente ao PEG, sem comprometer a condutividade protónica.

3. Materiais com origem renovável para PCEP

Alguns polímeros naturais como a celulose e a quitina podem ser modificados com grupos sulfato ou fosfato, entre outros, de maneira a aumentar a sua solubilidade em água.[33] Devido a poderem ser facilmente modificados, à sua elevada disponibilidade e ao seu baixo custo quando comparado com outros polímeros sintéticos, estes materiais possuir um vasto leque de possíveis aplicações, nomeadamente nas indústrias biomédica, farmacêutica e cosmética, tendo também sido testados como possíveis alternativas para componentes de pilhas de combustível, tanto no eletrólito como nos elétrodos.[16, 33-37] Estes dois polímeros de origem natural são tratados na secção seguinte.

3.1. Quitosano

Durante os últimos anos tem surgido o interesse numa classe de polímeros completamente diferentes que se encontram em grande abundância, conhecidos como polissacarídeos. Estes biopolímeros têm vindo a substituir polímeros sintéticos em várias aplicações.[41] A quitina, poli $[\beta\text{-(1-4)-2-acetamida-2-deoxi-D-glucopirano}]$, é o componente orgânico mais abundante na estrutura esquelética de muitas das classes que formam o grupo dos invertebrados, e é o segundo polímero orgânico mais abundante, a seguir à celulose.[41]

O quitosano (Figura 7) é obtido por desacetilação a partir da quitina, correspondendo à forma desacetilada deste polissacarídeo.[16, 41] Contudo, ao contrário da quitina, o quitosano é solúvel em soluções aquosas ácidas muito fracas ($\text{pH} < 6$), o que representa um importante inconveniente para a sua utilização em pilhas de combustível que têm como produto da reação a água. Por outro lado, o seu carácter hidrofílico conduz a capacidades de absorção de água elevadas e à correspondente variação dimensional em meios com humidade muito variável, como seja uma pilha de combustível. Contudo, é termicamente estável e a presença de grupos amina e hidróxido na cadeia principal criam um enorme potencial para modificações com sistemas macromoleculares funcionais. De facto, cada azoto e oxigénio possuem um par de eletrões disponível para a sua complexação.[42]

Esta flexibilidade para a funcionalização, uma certa estabilidade térmica, o baixo custo e a sua natureza biológica levaram a que também o quitosano fosse a base para o desenvolvimento de eletrólitos para pilhas de combustível. A exemplo dos outros polímeros solúveis em água, a estratégia de modificação passa pela reticulação com um agente iónico (por exemplo o ácido sulfúrico [33]), mas não só.

Utilizando o quitosano como elemento central, foram preparadas várias membranas condutoras protónicas com base em ASS e pentano-1,5-dial (adiante designado por GA, com base na designação mais comum de glutaraldeído) como agentes de reticulação (Tabela 2). Devido à capacidade adicional de troca protónica nos grupos sulfónicos do ASS, a condutividade destas membranas aumentou de forma extraordinária em relação ao quitosano puro, sendo de $4,5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 90°C para o material com uma composição ótima de 12 e 2% em peso de ASS e GA, respetivamente.[41] Porém, estes autores não referem se a estabilidade destas membranas, que combinam o quitosano com grupos ácido, se mantém inalterada em contacto com água, o que é relevante tendo em conta a já mencionada solubilidade do quitosano em soluções aquosas ácidas.

Seguindo estratégias semelhantes, Cui e colaboradores [44] avaliaram vários tipos de heteropoliácidos (HPA) como possíveis agentes de funcionalização do quitosano, nomeadamente o ácido fosfomolíbdico (PMA), o ácido fosfotúngstico (PWA) e o ácido silicotúngstico (SiWA). Estas membranas compósitas foram caracterizadas quanto à sua morfologia, a sua interação intermolecular, e à sua estabilidade térmica. Os autores referem a existência de interações eletrostáticas entre o ácido e quitosano que leva a formação de complexos insolúveis, que beneficiam a estabilidade da membrana em contacto com a água e possibilita a obtenção de condutividades da ordem de $0,015 \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura ambiente. Apesar da estabilidade destas membranas em contacto com água em condições ácidas (mesmo que ligeiramente) ser questionável, este resultado demonstra que é possível obter membranas de permuta protónica baseadas em polímeros com origem natural. A celulose é outro exemplo de polímero com estas características, mas cuja avaliação para a sua possível aplicação em eletrólitos de pilhas de combustível permanece quase totalmente inexplorada.

3.2. Celulose

O único trabalho encontrado na literatura sobre membranas de permuta protónica baseadas em celulose apresenta uma estratégia de reticulação com ASS (Figura 8).[48]

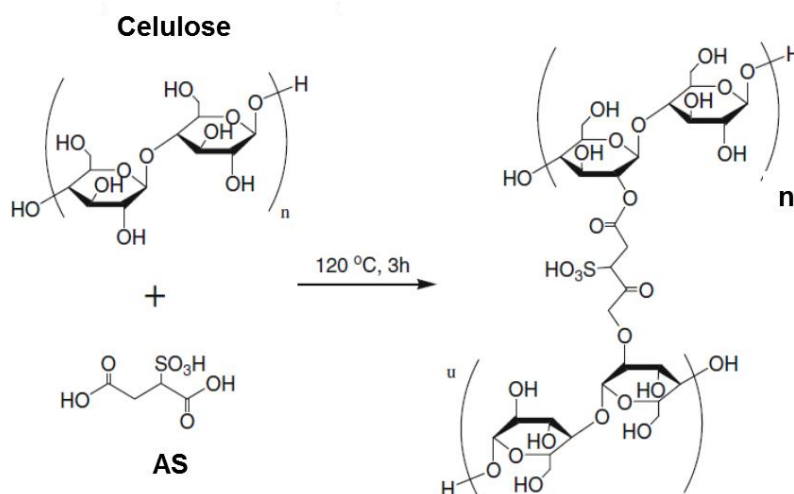


Figura 8 –Reticulação da celulose com ácido sulfossuccínico, de acordo com [48].

Verificou-se que o aumento da capacidade de absorção de água e a condutividade protónica aumentam com o aumento da concentração de ASS até 25-30% em peso. Os valores máximos de condutividade apresentados (da ordem de $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$) são compatíveis com o aproveitamento tecnológico destas membranas. Os autores do trabalho referem que as membranas estudadas são estáveis até aos $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, e tal como o quitosano, a conhecida suscetibilidade da celulose ao ataque ácido pode comprometer a estabilidade termoquímica da

membrana, tendo em conta o seu método de preparação baseado num tratamento a 120 °C na presença do ASS (Figura 8). Como se verá adiante na discussão dos resultados desta dissertação, esta é uma possibilidade que não pode ser descartada.

A celulose é um dos constituintes maioritários das plantas. Sendo o polímero natural mais abundante, é considerado como uma fonte inesgotável. Apesar da maior parte da celulose ser de origem vegetal, alguns microrganismos não-patogénicos como as bactérias do género *Gluconacetobacter* conseguem produzir uma forma extracelular de celulose, conhecida como celulose bacteriana (CB).[45, 46] A CB não se encontra associada a hemiceluloses ou à lenhina, presentes na celulose vegetal), o que assegura um elevado nível de pureza. A outra grande e fundamental diferença relativamente à celulose vegetal é a sua nanoestrutura.

A estrutura da CB consiste em nanofibrilas (3 - 8 nm) que ao serem “extrudidas” pelas bactérias vão formando um retículo tridimensional com uma textura que se assemelha à de uma esponja extremamente fina.[45, 46] Esta nanoestrutura apresenta excelentes propriedades mecânicas,[46] e um nível de estanqueidade superior ao do próprio Nafion[®]. [51] Esta última propriedade é da maior relevância para aplicação em pilhas de combustível, tendo-se estimado uma permeabilidade física ao H₂ através de uma membrana de Nafion[®] 117 cerca de 1,8 vezes superior à de uma membrana de CB.[49] Outra importante vantagem da CB (de resto, comum à celulose de origem vegetal) é a elevada estabilidade química e mecânica a temperaturas superiores a 200 °C, o que pressupõe um desempenho semelhante ou mesmo superior ao Nafion[®]. No rol de vantagens comparativas, é importante realçar as características biodegradáveis da CB e, finalmente, o facto de ser uma solução com um custo potencialmente favorável relativamente aos polímeros perfluorados apresentadas anteriormente.

De facto, o potencial da utilização da CB como matriz hidrofílica para o fabrico de membranas para pilhas de combustível foi efetivamente reconhecido há cerca de 10 anos por Evans e seus colaboradores [49]. Neste trabalho mostrou-se que a CB possui a capacidade de promover a precipitação de nanopartículas de paládio, ouro e prata no seio da sua estrutura tridimensional, o que permite fabricar eléctrodos. Por outro lado, o eletrólito foi obtido por impregnação da matriz de CB com uma solução de KCl. Os autores utilizaram ambos componentes para fabricar um MEA totalmente baseado em CB, que se demonstrou ser funcional, mas apenas à escala de um conceito, uma vez que as correntes obtidas foram extremamente baixas (o melhor resultado foi de 0,2 mA/0,48 V à temperatura ambiente).

Apesar de demonstrado o conceito, apenas em 2012 foi possível identificar na literatura um novo trabalho que apresentasse resultados de MEAs baseados em CB.[50] Neste trabalho é apresentado um eletrólito baseado numa membrana de CB dopada com ácido fosfórico e ácido fítico (AF, C₆H₁₈O₂₄P₆). Estes eletrólitos são fabricados por simples imersão das membranas em

soluções aquosas destes ácidos durante vários dias. Apesar dos valores de condutividade obtidos serem elevados (máximos de $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$ para a membranas dopadas com 6 mol.L^{-1} de H_3PO_4 e de $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ para membranas com $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de AF, a 20°C) e a sua aplicabilidade numa MEA efetivamente testada ($50 \text{ mA.cm}^{-2}/0,4 \text{ V}$), os autores não mencionam eventuais limitações relacionadas com a estabilidade química da CB em contato estas elevadas concentrações de ácido no seio da sua estrutura. Contudo, os autores apontam como uma das principais dificuldades na utilização destas membranas a lixiviação do ácido da membrana por ação da água produzida no cátodo, o que em condições de operação normais de uma pilha, certamente provocará uma rápida degradação da eficiência do sistema.

De facto, em trabalho de características exploratórias, realizado em 2011 no âmbito da unidade curricular Projeto em Materiais da licenciatura de Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro, em que se pretendeu explorar a funcionalização de membranas de CB com ácido fosfotúngstico - um heteropoliácido (HPA) de fórmula $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, verificou-se que a ligação do HPA à CB é fraca, sendo este facilmente lixiviado em contacto com a humidade durante as medidas de condutividade.[51] O presente trabalho retoma a ideia central desse Projeto em Materiais, pretendendo-se utilizar a CB como matriz para a conformação de membranas contendo um polímero com funcionalização ácida e condução protónica, mas com a preocupação de reticular este polímero funcional no seio da nanoestrutura da CB.

Capítulo II

Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são descritos os materiais, as técnicas, os dispositivos e os procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho, organizados em três grupos principais: i) preparação de membranas; ii) caracterização física e química das membranas, que inclui a sua estrutura, microestrutura e a capacidade de troca iónica e de retenção de água; iii) caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, destacando os aspetos relevantes para a análise dos espetros. Para cada técnica procura-se fazer uma breve descrição do seu princípio de funcionamento.

Todo processo de preparação das membranas foi conduzido sob supervisão da Doutora Carmen Freire, com a colaboração da Doutora Andrea Figueiredo, respetivamente Investigadora e bolseira de pós-doutoramento do grupo de investigação em Biorrefinarias, Materiais Biológicos e Reciclagem do CICECO.

1. Preparação das membranas

1.1. Membranas à base de celulose bacteriana

A base para a preparação das membranas de celulose bacteriana são mantas produzidas em laboratório por bactérias da estirpe *Gluconacetobacter Sacchari* [46] a 30 °C em condições estáticas durante 5 dias, em meio líquido Hestrin-Schramm (HS) [52] (constituído por 20 g.L⁻¹ glucose, 5 g.L⁻¹ peptona, 5 g.L⁻¹ extrato de levedura, 2,7 g.L⁻¹ Na₂HPO₄, 1,15 g.L⁻¹ ácido cítrico, pH 5), cada colônia foi isolado numa caixa de Petri que continha a solução líquida de HS e testada para verificar a existência de bactérias produtoras de BC. Após a incubação a manta resultante foi colocada a 30 °C durante 48 h, em condições estáticas em meio líquido HS. Depois deste processo as membranas foram retiradas do meio de cultura e tratadas com uma solução de NaOH 0,5 M a 80 °C durante 1 h (5 vezes), estabilização do pH com água destilada, posterior lavagem com lixívia 1% durante 2 h, e consequente lavagem com água destilada.[46]

Foram preparadas várias membranas compósitas baseadas em BC combinada com poli (metacrilato de 3-sulfopropilo) (PSPMA) ou ácido poli (4-estireno sulfônico), ambos na forma ácida (PSSA) (Tabela 3). Estes polímeros foram obtidos a partir das correspondentes formas aniônicas poli (4-estireno sulfonato de sódio) (PSSNa, do inglês *poly (sodium 4-styrene-sulfonate)*) e metacrilato de 3-sulfopropilo na forma de sal de potássio (SPMAK, do inglês *poly (3-sulfopropyl methacrylate potassium salt)*) (Figura 9), cuja estrutura foi reticulada com dimetacrilato de etileno (EDMA, do inglês *ethylene dimethacrylate*) ou diacrilato de polietileno glicol (PEGDA, do inglês *poly (ethylene glycol) diacrylate*) (Figura 10).

Tabela 3- Lista das membranas compósitas de celulose bacteriana preparadas.

Acrônimo	Monómero		Reticulante	
	Tipo	mg/100 mg de BC seca	Tipo	% em relação à massa de monómero
CB	Membrana CB pura			
CB.K3.E0	SPMK	300	EDMA	0
CB.K3.E1	SPMK	300	EDMA	1
CB.K3.E13	SPMK	300	EDMA	12,5
CB.A3.E0	SSNa	300	EDMA	0
CB.A3.E2	SSNa	300	EDMA	2
CB.A3.E13	SSNa	300	EDMA	12,5
CB.A5.P0	SSNa	<u>950</u>	PEGDA	0
CB.A5.P10	SSNa	<u>850</u>	PEGDA	10
CB.A5.P20	SSNa	500	PEGDA	20
CB.A5.P40	SSNa	500	PEGDA	40

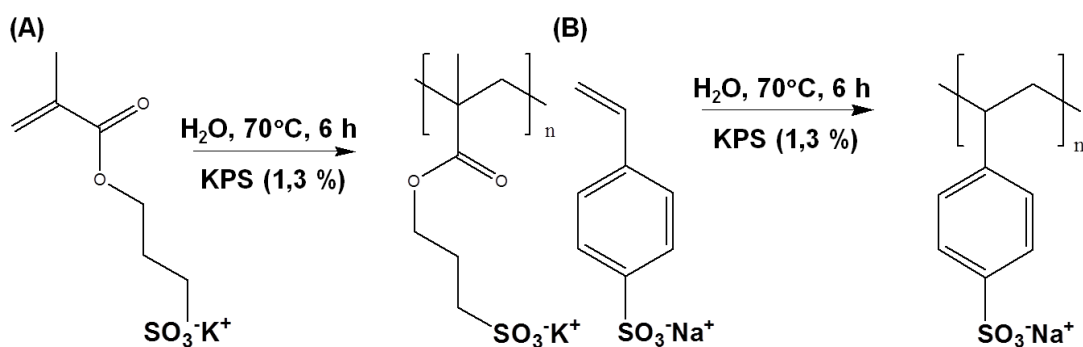


Figura 9 - Reações de polimerização dos monómeros (A) SPMaK e (B) SSNa.

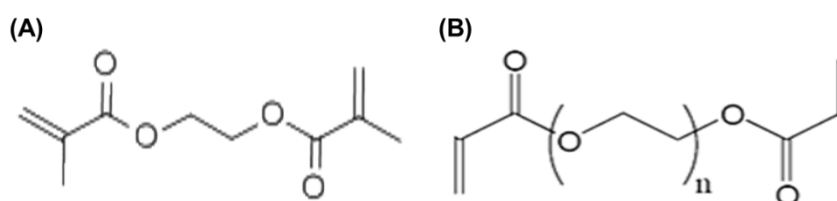


Figura 10 - Estrutura química do (A) EDMA e (B) PEGDA.

As membranas compósitas foram feitas de acordo com o protocolo esquematizado na Figura 11. O ponto de partida são mantas de CB com aproximadamente 99% em peso de água (peso seco de aproximadamente 100 mg) as quais são drenadas, até ficarem com 50-60% do seu peso inicial. A membrana é colocada num balão de Erlenmeyer e a atmosfera purgada com N_2 . Paralelamente, também em atmosfera de N_2 , foi preparada num banho de gelo uma solução aquosa (4 mL) com os monómeros a polimerizar, neste caso o metacrilato de 3-sulfopropilo na forma de sal de potássio (SPMaK, 98%, Aldrich) ou o 4-estireno sulfonato de sódio (SSNa, $\geq 90\%$, Aldrich), o agente reticulante (EDMA, 98%, Acros Organics, ou PEGDA, Mn 258, Aldrich) ambos sem purificação prévia em diferentes percentagens, juntamente com 1,3% em massa de iniciador de polímero de persulfato de potássio (KPS, 98%, Panreac) como iniciador térmico. Retirada do banho de gelo, a solução retoma a temperatura ambiente sob agitação após o que é injetada no balão Erlenmeyer para impregnar a membrana durante cerca de 1 hora. O balão é então colocado a 70 °C durante 6 h para promover a polimerização, sempre em N_2 . Após arrefecimento natural durante a noite, as membranas foram lavadas com água destilada dentro do balão de Erlenmeyer, primeiro com 50 mL durante ~2 min e depois por 5 vezes consecutivas em 100 mL durante 30 min. O controlo da eficiência da lavagem baseou-se na medida da condutividade elétrica do sobrenadante, que sendo inferior a 20 μS determinava a passagem à fase seguinte.

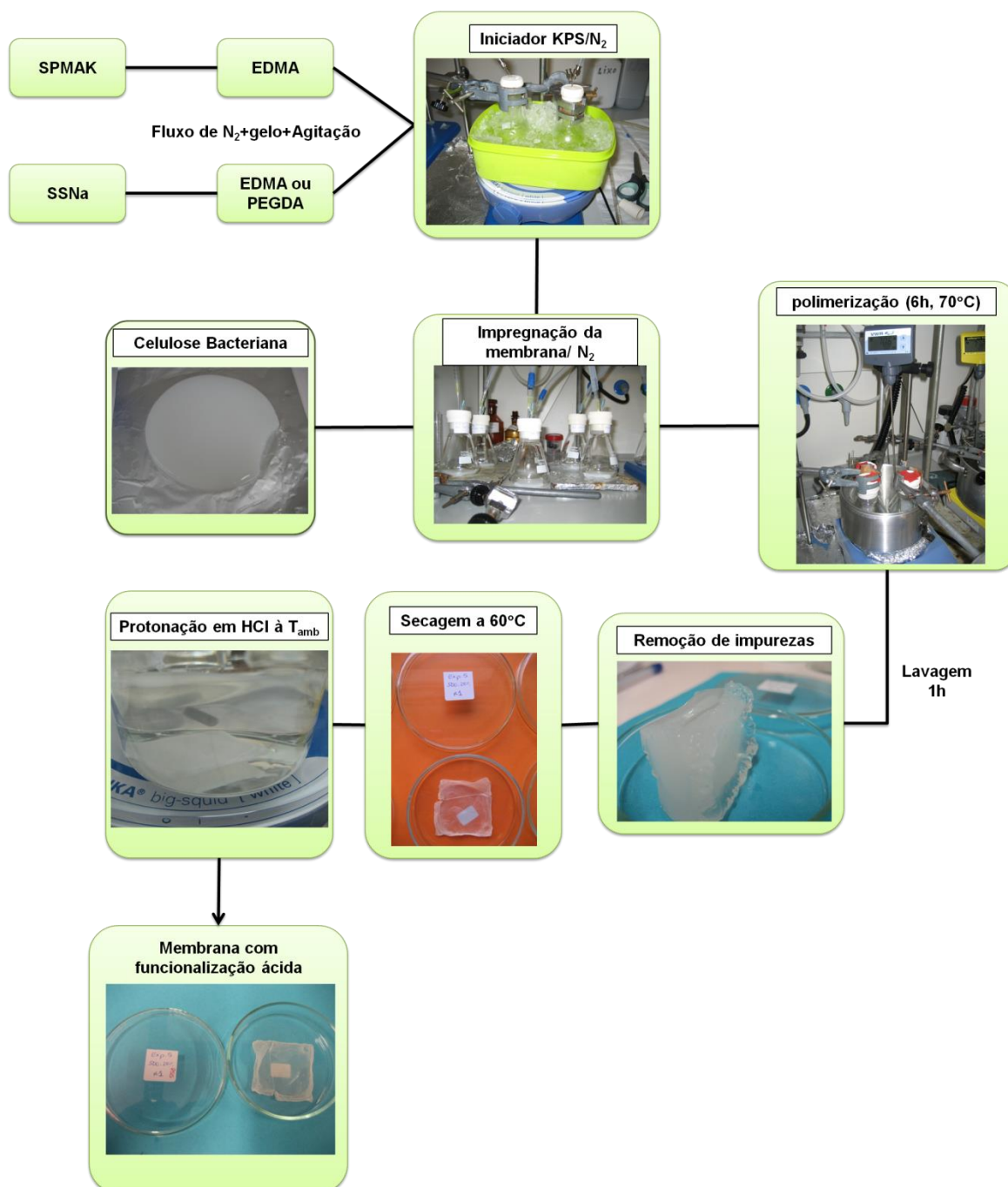


Figura 11 - Diagrama de processamento das membranas.

Depois de seca a 40 °C durante 5 a 6 h, realizou-se uma primeira verificação da presença do polímero na membrana através de uma análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier num sistema de refletância total atenuada, nas condições descritas na secção seguinte.

Finalmente as membranas foram convertidas na forma protonada por permuta iónica numa solução de 0,5 M de HCl. Este tratamento durou 24 h à temperatura ambiente, seguido de lavagem em água destilada durante outras 24 h nas mesmas condições, renovando várias vezes o

meio. A membrana, após nova secagem a 40 °C durante 5 a 6 h, está pronta para ser caracterizada.

Um último comentário sobre a dimensão das membranas produzidas, inicialmente com cerca de 4×4 cm², mas devido a dificuldades em retirar as membranas desta dimensão do balão de Erlenmeyer (principalmente as membranas com 40% de agente reticulante, por serem excessivamente rígidas), determinou que passassem a ser produzidas com cerca de 2,5×3 cm². O volume da solução de monómero foi ajustado à dimensão da membrana, correspondendo a cerca de 40-50% de massa da água drenada da manta inicial.

1.2. Membranas perfluoradas (Nafion[®], Aquivion[®])

As membranas perfluoradas foram obtidas por vazamento em caixas de Petri com 5 cm de diâmetro de suspensões comerciais de Nafion[®] (1100 Mn, Aldrich, 20% em peso numa mistura de água e álcoois alifáticos) Aquivion[®] (830 Mn, Solvay, 6% em peso numa mistura de água e solventes orgânicos), em que previamente se substituiu o solvente original por uma solução de *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, Fluka).[25] As membranas formaram-se após evaporação em estufa a 100 °C, sendo retiradas da caixa de Petri com 5 cm de diâmetro após imersão em água desionizada.

De seguida a membrana de Nafion[®] foi purificada para remoção de impurezas com uma sucessão de lavagens: primeiro em água desionizada em ebulição durante 1 h, depois, também em ebulição, numa solução de H₂O₂ (3% em volume em água desionizada) e novamente em água desionizada em ebulição durante 1 h. Após este processo, a membrana é convertida na sua forma ácida membrana por permuta iónica numa solução ácido sulfúrico 0,5 M durante 1 h também a cerca de 100 °C, e finalmente lavada em água desionizada durante mais 1 h.[25] As membranas apresentavam-se muito homogêneas tanto superficialmente como na sua espessura (~150 µm), conforme verificado por SEM.

O polímero de Aquivion[®] é fornecido já na sua forma ácida, sendo a membrana apenas lavada em água desionizada em ebulição. Ambas as membranas são conservadas em água desionizada até ao momento da sua utilização.

2. Caracterização química e física

2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*) permite a identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos e inorgânicos baseando-se no facto de que as moléculas têm frequências específicas

para os vários tipos de vibrações moleculares. O método consiste em fazer incidir sobre a amostra um feixe de radiação na região do infravermelho que ao ser absorvido nas frequências correspondentes às vibrações moleculares, origina um espectro que relaciona a energia com a frequência da vibração molecular (ou o seu inverso que é o número de onda). Como o próprio nome da técnica indica, estas frequências ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético, tipicamente para números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . [53]

Existem vários modos de obtenção dos espectros de FTIR, entre os quais se podem referir o modo de transmitância e o modo de refletância total atenuada (ATR, do inglês *attenuated total reflection*). No modo de transmitância, a radiação atravessa a amostra e por isso é necessário proceder à sua diluição. Este modo implica necessariamente um certo grau de transparência da amostra. O modo de ATR é particularmente adequado a amostras com reduzida área superficial como é o caso das membranas, e baseia-se no facto de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. O cristal pode ser de selenieto de zinco ou de germânio e está em contacto com a amostra numa configuração especialmente concebida para maximizar o número de interações com a amostra e deste modo a intensidade do sinal medido. [53] Esta técnica é muito utilizada para obter espectros de filmes e amostras que não podem ser diluídas, tendo por isso sido a utilizada neste trabalho.

A técnica foi utilizada com o objetivo principal de confirmar a incorporação do polímero na membrana, detetando possíveis modificações na sua estrutura. Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos num espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum BX entre 4000 e 600 cm^{-1} , com 32 varrimentos e uma resolução de 8 cm^{-1} . A membrana foi analisada diretamente, sem qualquer diluição.

2.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DR-X) é uma técnica largamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos e baseia-se na difração de fótons de raios-X por átomos que se dispõem numa distribuição periódica no material. O comprimento de onda dos raios-X é semelhante às distâncias interatómicas ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$), podendo interferir de forma destrutiva ou construtiva quando incidem sobre diferentes átomos da rede cristalina. [54] As ondas resultantes da interferência construtiva ocorrem apenas em direções determinadas pela estrutura do material e de acordo com a lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (6)$$

em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada, d é a distância interplanar para o conjunto de planos e θ é o ângulo de incidência. A análise de um material por DR-X permite obter um difratograma que correlaciona a intensidade do feixe difratado com os valores de θ ou, através da Equação (6). Na análise de um difratograma é necessário ter em conta três fatores: o número de picos, a intensidade e respetiva posição, o que constitui uma série de características únicas de cada substância cristalina.[54] Como cada material apresenta um conjunto específico de distâncias interplanares, é possível confirmar a presença de determinada fase cristalina por comparação com padrões publicados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction - International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)*. Note-se que a aplicação de DR-X para a caracterização de fases amorfas ou com baixos níveis de cristalinidade é forçosamente limitada.

Neste trabalho, a DR-X foi utilizada para avaliar o grau de cristalinidade da celulose bacteriana, e em particular os possíveis efeitos da funcionalização. Os difratogramas foram obtidos, à temperatura ambiente em membranas sem qualquer tipo de preparação num difratómetro Philips X'pert MPD usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Os padrões foram recolhidos entre 4 e 40° com velocidade de aquisição de $0,05^\circ.\text{s}^{-1}$, em escala 2 θ .

2.3. Análise termogravimétrica

As análises térmicas são um conjunto de técnicas em que a variação de uma dada propriedade física do material é registada quando este é sujeito a um programa de temperatura controlado. Neste trabalho foi utilizada a análise termogravimétrica (TGA).

Na TGA regista-se a variação de massa de uma amostra durante o seu aquecimento a uma determinada velocidade, mas pode também ser realizada em condições isotérmicas em que, por exemplo, se pretende ver qual a perda de massa ao longo do tempo em determinada atmosfera. O ensaio é efetuado colocando o material a analisar num suporte ligado através de um braço a uma balança de precisão capaz de medir variação da ordem do micrograma. Tanto a amostra como o braço são colocados dentro de um forno de modo a que a balança registre as variações de peso sofridas à medida que a temperatura vai variando. Os picos endotérmicos associados às mencionadas decomposição do polímero e da celulose, assim como a libertação de água adsorvida, refletem-se no resultado da TGA como perdas de massa quantificáveis.[55]

Ambas análises foram efetuadas em simultâneo num analisador Shimadzu TGA 50 equipado com uma célula de platina, até à temperatura de 800 °C e a uma velocidade constante de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob um fluxo de azoto de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

2.4. Capacidade de troca iónica

Os valores da capacidade de troca iónica (CTI) das membranas previamente embebidas numa solução de 0,1 M de NaCl durante 24 h, foram medidos por titulação com soluções de NaOH com 0,005 M para baixas fracções molares de agente reticulante ($\leq 10\%$) de agente reticulante e de 0,025M para os teores maiores. A evolução do pH durante a titulação foi avaliada com um medidor Eutech Instruments pH 110 Cyberscan, sendo a curva de titulação analisada com ajuda de uma folha de cálculo para determinação do ponto de equivalência. O CTI das membranas foi então calculado usando a seguinte equação:

$$CTI \left(\frac{mEq}{g} \right) = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{\text{peso da membrana seca}} \quad (7)$$

onde V_{NaOH} é o volume de NaOH correspondente ao ponto de equivalência e M_{NaOH} é a concentração molar do NaOH.[48]

2.5. Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água (CAA) das membranas foi determinada a partir da diferença de peso entre a membrana seca sob vácuo e a membrana embebida em água (durante 24 h), seguindo um protocolo comum na literatura.[48] Após a imersão em água e imediatamente antes da pesagem, a superfície da membrana foi rapidamente limpa com papel absorvente para remover o excesso de água à sua superfície. A capacidade de absorção de água das membranas foi determinada a partir da equação:

$$CAA(\% \text{ em massa}) = \frac{m_m - m_s}{m_s} \times 100, \quad (8)$$

onde m_m e m_s são as massas das membranas molhadas e secas, respetivamente.

2.6. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de caracterização que permite o estudo da morfologia e topografia de materiais sólidos numa escala submicrométrica, podendo em condições ótimas ter resolução da ordem de alguns nanómetros.[56] A SEM baseia-se no varrimento da superfície da amostra por um feixe eletrónico com elevada energia cinética. Esta interação produz vários sinais, nomeadamente, mas não só, eletrões secundários e retrodifundidos, e raios-X. A deteção e processamento da energia dos eletrões secundários, e em menor grau dos eletrões retrodifundidos, permite obter imagens da microestrutura e das características morfológicas, sobre a porosidade e outras, como por exemplo a confirmação da espessura da membrana (de algumas dezenas de micron). Adicionalmente, a SEM é ainda útil

para a detecção de diferenças na composição química com base em diferenças de número atômico entre os elementos constituintes do material em análise, tanto através de diferenças de tonalidade evidenciada pelas diferentes regiões da microestrutura, como, particularmente, pelo seu uso combinado com a técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Esta técnica permite efetuar uma análise elementar, ou mesmo um mapeamento da composição numa zona alargada da superfície da amostra.[56]

Neste trabalho, a microscopia é de especial importância para a avaliação das características microestruturais das nanofibrilas de celulose, nomeadamente a dimensão, estado de aglomeração, e ainda para a detecção de eventuais segregações do polímero que não tenha reagido com o reticulante. A microestrutura apresentada na Figura 12 mostra as nanofibrilas e as várias camadas (estrutura lamelar) típica das mantas de CB produzidas em condições aeróbias.

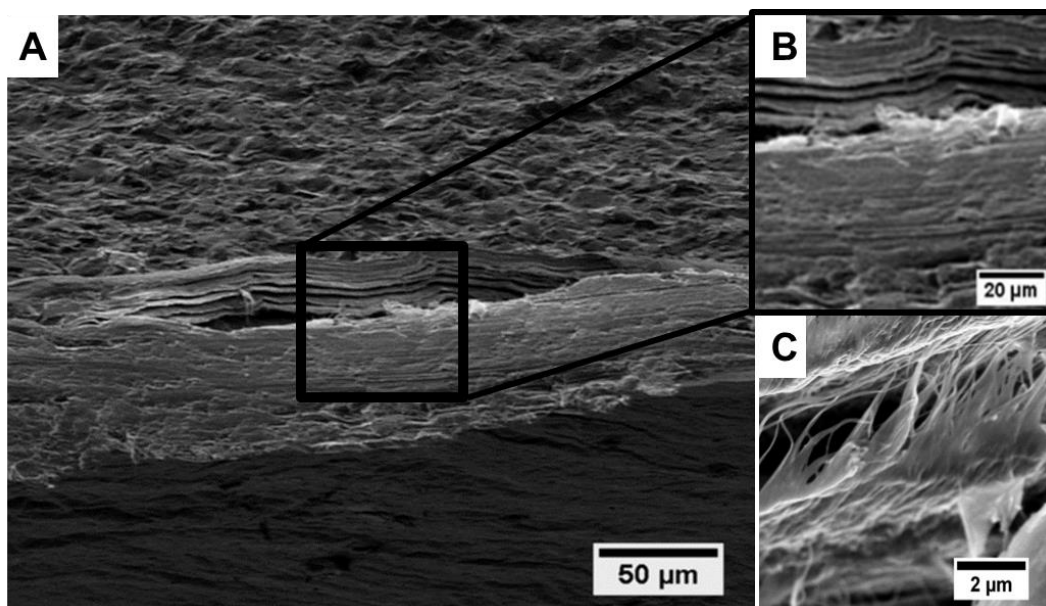


Figura 12 - Micrografias de SEM da (A) secção da membrana compósita CB.A3.E2, mostrando detalhes da (B) estrutura lamelar e das (C) nanofibrilas.

Neste caso, podemos distinguir as fibrilas de celulose, através do contraste que existe entre elas. As fibrilas aparecem a uma cor mais clara, por outro lado o polímero não adquire tanta carga ficando mais escuro, daí é possível distinguir as zonas que apresentam uma melhor distribuição do polímero. É ainda frequente neste tipo de materiais o aparecimento de pequenas contaminações, por exemplo, de forma arredondada ou oval devido a impurezas que derivam das próprias bactérias que produzem as membranas de CB, ou também de impurezas do próprio monómero utilizado (relembro, 90% de pureza).

Particularmente na análise de materiais de natureza polimérica e, de um ponto de vista elétrico, com características isolantes, como os analisados neste trabalho, é necessário ter em conta a estabilidade da amostra sob o feixe eletrónico pois esta tende a degradar. Para reduzir o

impacte negativo do feixe, deve trabalhar-se com baixo potencial de aceleração do feixe (menor energia cinética) e é obrigatório assegurar uma boa condutividade elétrica da superfície da amostra através da deposição de um filme condutor (tipicamente carbono ou ouro-paládio).[56]

A superfície das membranas e ainda a sua secção transversal fendida foram analisadas com um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU-70, equipado com um detetor de EDS Bruker QUANTAX 400, com um potencial de aceleração do feixe de 4 kV. As amostras foram coladas com cola condutora de carbono em suporte de alumínio e posteriormente cobertas com filme de carbono, por pulverização catódica, num equipamento Emitech K950 Evaporator.

3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

3.1. Princípio de funcionamento

De entre as técnicas utilizadas para o estudo do fenómeno de transporte de massa em polímeros condutores, as mais usadas são as técnicas eletroquímicas tradicionais como a voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronocoulometria, e as técnicas eletroquímicas menos tradicionais que são a microbalança de cristal de quartzo e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Dentro destas, a EIE tem sido muito utilizada para identificar os mecanismos de condução existentes em membranas poliméricas.[57-60]

A EIE pode ser definida como uma técnica de caracterização eletroquímica que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos relacionados que ocorrem a diferentes velocidades, nomeadamente o transporte mássico de iões através de um eletrólito e os processos de eléctrodo associados. O método consiste na aplicação de uma tensão elétrica sinusoidal variável no tempo $V(\omega, t)$ com uma amplitude V_0 e com frequência (ω) (Figura 13.A)

$$V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (9)$$

da qual resulta uma corrente na amostra

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (10)$$

que se encontra desfasada de um ângulo ϕ . A razão entre a tensão e a corrente apresenta igualmente um comportamento de tipo sinusoidal que se define como a impedância (Z) e que, por analogia com a lei de Ohm, se expressa através de

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (11)$$

a manipulação dos valores de impedância é mais simples recorrendo à sua representação como um número complexo,

$$Z(i\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (12)$$

em que Z' e Z'' são as componentes real e imaginária da impedância, respetivamente, e $i=\sqrt{-1}$. Desta forma, a impedância pode facilmente ser representada no plano de Argand, conforme se esquematiza na Figura 13.B. A parte real da impedância reflete a componente óhmica do material ($Z'=R_t$) e a parte imaginária é uma função dos fenómenos capacitivos, com $Z''=-i(\omega C)^{-1}$. Assim, o espectro de impedância é constituído por um conjunto de valores de Z medidos num intervalo de frequências que tipicamente cobre várias ordens de grandeza desde o mHz até alguns MHz. Frequentemente, os sistemas apresentam uma resposta cujo espectro se assemelha a um semicírculo no plano complexo (Figura 13.C), cujo comportamento é equivalente ao de um circuito compreendendo uma resistência e um condensador em paralelo. O espectro resultante corresponde a uma circunferência de raio $R_t/2$ centrada neste valor, sendo R_t a amplitude do semicírculo (Figura 13.B). O estudo do circuito permite-nos ainda determinar a frequência de relaxação do processo (ω_0), que graficamente corresponde ao valor da frequência ($f_{\max}=\omega_0/2\pi$) no máximo de Z'' (pico do semicírculo), e que resulta da combinação das componentes óhmica e capacitiva através de:

$$\omega_0 = (R_t C)^{-1} \quad (13)$$

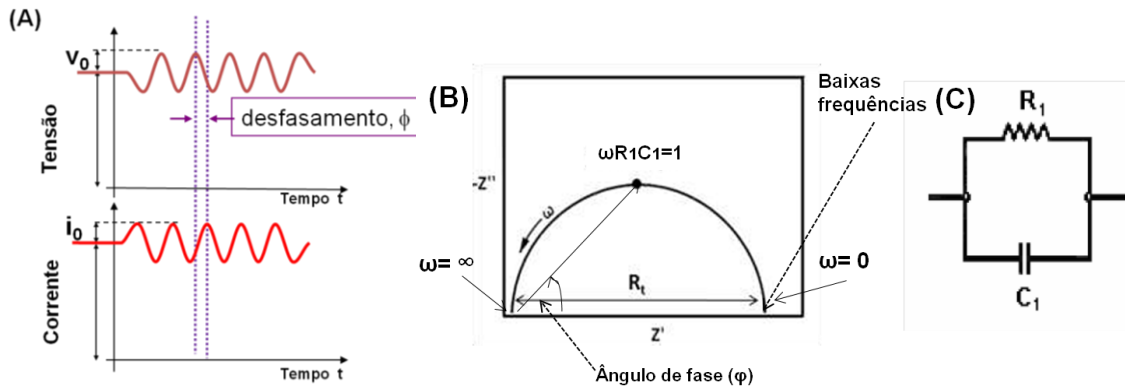


Figura 13 – Representação da (A) tensão elétrica sinusoidal aplicada num ensaio de espectroscopia de impedância e a corrente elétrica resultante numa amostra, cuja impedância em função da frequência é representada no diagrama de Nyquist de (B), equivalente ao circuito elétrico RC paralelo esquematizado em (C).(adaptado de [59])

3.2. Dispositivo e medidas de condutividade

A espectroscopia de impedância é utilizada neste trabalho com o objetivo principal de se determinar a condutividade protônica das membranas em condições variáveis de temperatura e humidade relativa (HR). Tendo em conta a configuração geométrica específica de uma membrana e o método de processamento utilizado na produção da BC, é possível que o transporte iónico seja facilitado ao longo do plano da membrana, sendo que através deste, a estrutura lamelar da CB pressupõe a descontinuidade do polímero condutor. Assim, neste tipo de sistemas é importante medir a condutividade em duas configurações diferentes que permitam caraterizar a anisotropia existente entre medidas ao longo do plano da membrana (Figura 14 (IP)) e através deste (Figura 14 (TP)). Em ambos os casos, a condutividade (σ) é obtida a partir da resistência (R_i) da membrana determinada por espectroscopia de impedância e das suas dimensões. Com base nas configurações de eletrodo e as dimensões apresentadas na Figura 14, determina-se a condutividade ao longo do plano por

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{c}{Lh} \quad (14)$$

e através do plano por

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{h}{S} \quad (15)$$

onde h, c e L são respetivamente a espessura, o comprimento e a largura da membrana, e S a área do eletrodo. Estas dimensões são da membrana seca.

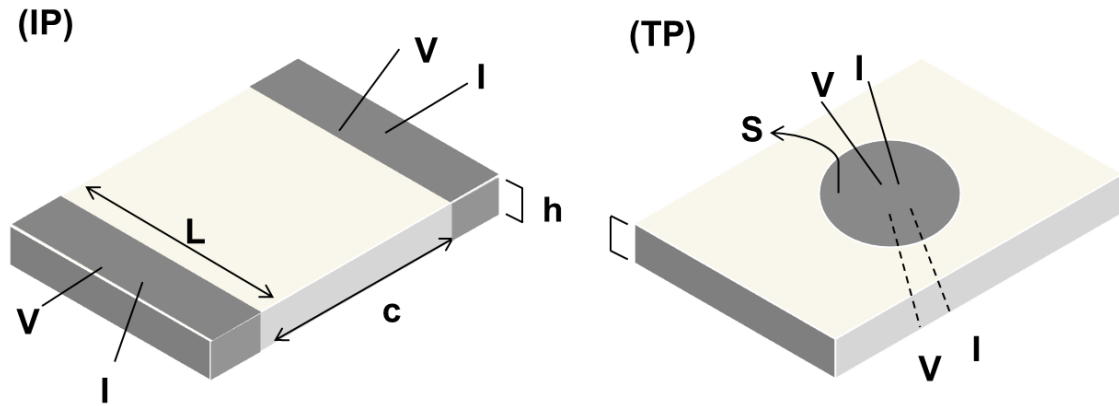


Figura 14 – Configurações utilizadas para medir a condutividade (IP) ao longo do plano da membrana e (TP) através da sua espessura.

Às membranas com as dimensões adequadas ($h=70-150$ nm, $c \approx L \approx 1$ cm), foram aplicados eletrodos de prata ($S \approx 0,4$ cm² na configuração TP, e $S = Lh$ cm² em IP) e deixadas a secar

durante 1 dia de modo a evaporar orgânicos presentes na tinta de prata. Para as medidas na configuração TP, as membranas foram colocadas num porta-amstras de tetrafluoretileno utilizando placas de grafite com canais e/ou papel de carbono para melhorar a distribuição do gás na superfície dos elétrodos e simultaneamente assegurar um bom contato elétrico com os fios de platina utilizados para ligar o sistema ao medidor de impedâncias. Na configuração IP, foi também utilizado um porta-amstras de tetrafluoretileno, mas com os contatos elétricos com os elétrodos assegurados diretamente pelos fios de platina e a superfície da membrana exposta diretamente à atmosfera circundante. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com um medidor de impedância de precisão Agilent E498A no intervalo de frequência entre 20 Hz e 2 MHz e com $V_0=100$ mV. Foi utilizada uma configuração de 4 cabos para ligar os terminais do medidor de impedância aos elétrodos, deste modo prevenindo a necessidade da correção da resistência ôhmica dos fios de platina, a qual é frequentemente referida como uma configuração de quatro elétrodos falsos.

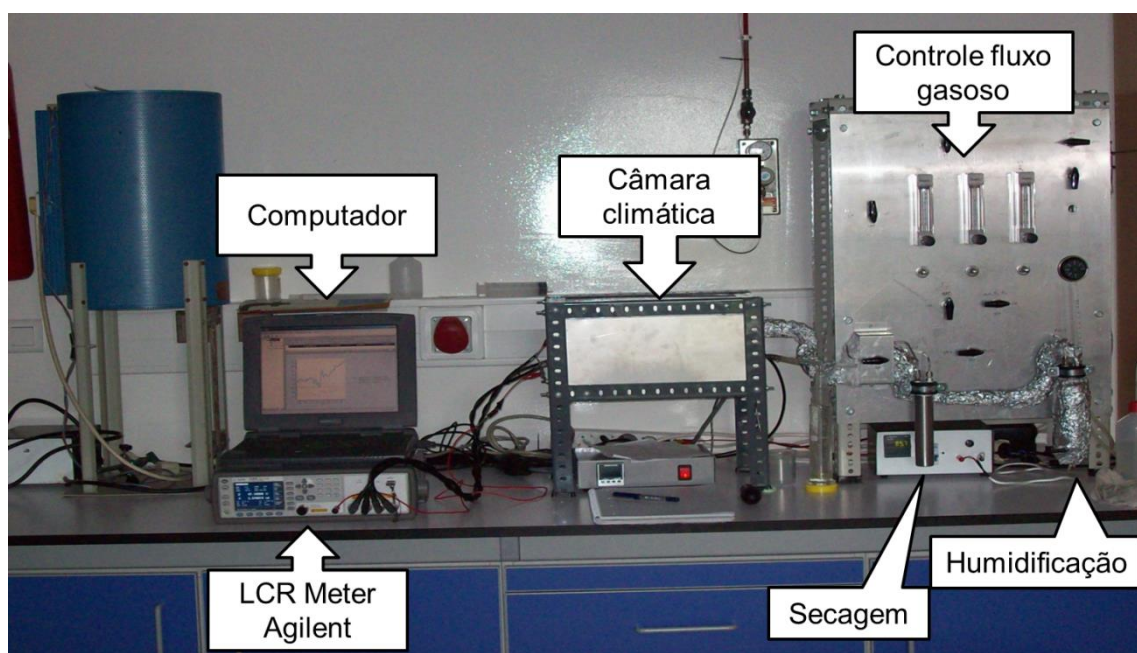


Figura 15 – Dispositivo experimental utilizado para as medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura e da humidade relativa.

As medidas foram realizadas em ar atmosférico numa câmara climática a temperaturas que variaram entre os 40-160 °C e em condições de humidade relativa variáveis entre 30 e 100% de HR (Figura 15). Os diferentes níveis de HR foram obtidos através da circulação de um fluxo de ar atmosférico de 100 mL.min⁻¹ a temperatura controlada numa coluna de humidificação (com água) ou de secagem (com um agente exsicante). A HR e a temperatura na vizinhança da amostra foram medidas de forma independente com um sensor de humidade capacitivo Rotronic

HC2-IC102, equipado com uma sonda de temperatura Pt100. Foi também utilizada uma câmara climática ACS Discovery 110 equipada com o mesmo sensor de humidade.

A determinação dos valores de R a partir dos espectros de impedância é merecedora de cuidado especial porque, apesar de ser uma tarefa relativamente simples, deve ser considerada com todo o cuidado em face das enormes diferenças entre os espectros obtidos em condições de HR elevada e baixa. Este aspeto é também da maior relevância para a interpretação dos espectros obtidos com as diferentes configurações de elétrodos TP e IP, nomeadamente quando se utiliza esta última para se caracterizar a componente capacitiva da resposta do material, por vezes avaliada de forma incorreta.[62]

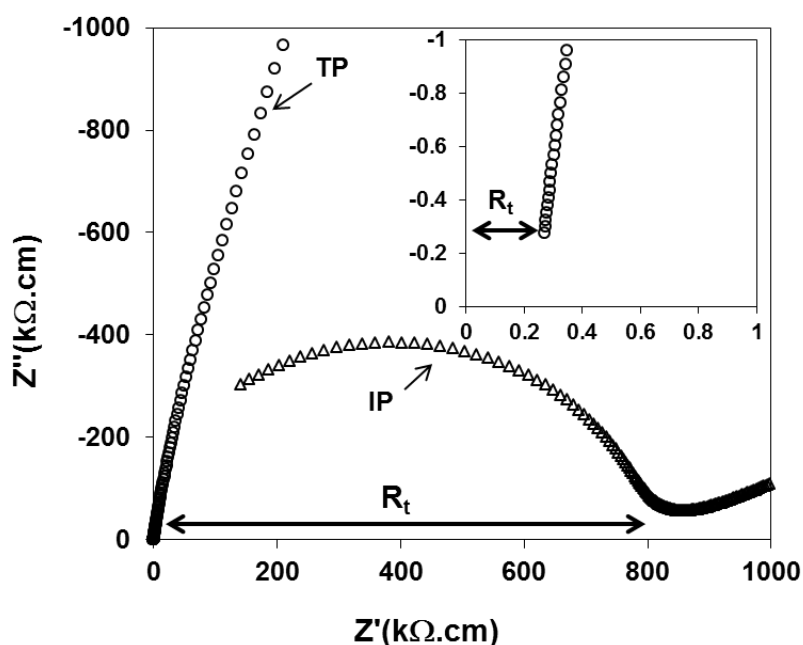


Figura 16 - Espectros de impedância obtidos com uma membrana de Nafion® a 60 °C e 30% de HR, exemplificando os resultados típicos obtidos com as configurações IP e TP e a determinação da resistência da membrana (R_t).

A Figura 16 exhibe os espectros de impedância típicos de uma membrana de Nafion® obtidos com as configurações IP e TP em condições de HR elevada. O espectro obtido através da membrana é dominado por uma cauda que traduz a impedância do elétrodo, e cuja projeção a alta frequência interceta o eixo real naquele que é o valor da resistência do eletrólito (Figura 16, inserto). Este valor é tipicamente muito baixo ($<1 \Omega$) devido ao elevado valor de S e sobretudo à reduzida espessura da membrana (da ordem de algumas dezenas de microns). A baixa resistência medida nesta configuração é frequentemente apontada como uma importante limitação à medida precisa da condutividade das membranas. [61]

A medição da resistência ao longo do plano é deste ponto de vista mais favorável devido à reduzida área da seção da membrana (igual a $h \times l$, de acordo com a Figura 16 (IP). De fato, a resistência é da ordem de algumas centenas de Ω , é menos suscetível de ser afetada pelas perturbações capacitivas e indutivas introduzidas pelo sistema de medida, nomeadamente pelos fios de platina não coaxiais (voltar-se-á a este tema a seguir). Os espectros obtidos com esta configuração são constituídos por um semicírculo a alta frequência em série com uma cauda capacitiva (Figura 16), que a exemplo da configuração TP se associa à impedância do eletrodo. A resistência do eletrólito corresponde ao valor de Z' na região de transição entre as duas contribuições onde Z'' é mínimo, ou à amplitude do semicírculo. Contudo, a origem desta contribuição não se pode sempre atribuir à relaxação de prótons no interior da membrana, como erradamente e por vezes se assume (i.e. [61]). Isto mesmo pode ser constatado com base num breve análise do que serão os valores típicos de resistência e a capacidade (C) medidos na mesma membrana (com uma condutividade protónica de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ e admitindo uma permissividade elétrica relativa (ϵ_r) entre 20 e 80, sendo 80 o valor para a água líquida) com configurações de tipo IP (Equação 14 e $C = \epsilon_r \epsilon_0 l h c^{-1}$) e TP (Equação 15 e $C = \epsilon_r \epsilon_0 S h^{-1}$). Estes valores, apresentados na Tabela 4, permitem ainda calcular a frequência de relaxação (f) (Equação 13) que igualmente se apresenta na Tabela 4.

Tabela 4 - Simulações da capacidade e da frequência de relaxação para as geometrias de eletrodo TP ($S=0,469 \text{ cm}^2$, $L=4,37 \times 10^{-3} \text{ cm}$) e IP ($S=0,0145 \text{ cm}^2$, $L=1,30 \text{ cm}$), assumindo para o cálculo da resistência uma condutividade de $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$.*.

ϵ_r	Através do plano (TP)			Ao longo do plano (IP)		
	R (Ω)	C (pF)	f (GHz)	R (k Ω)	C (fF)	f (GHz)
20	0,19	19,0	4,50	1,79	19,8	4,50
30		28,5	3,00		29,6	3,00
40		38,0	2,25		39,5	2,25
50		47,5	1,80		49,4	1,80
60		57,0	1,50		59,3	1,50
70		66,5	1,28		69,1	1,28
80		76,0	1,12		79,0	1,12

*valor médio assumido com base na literatura para $\sim 95^\circ \text{C}$ e 95-98% de HR [61].

Em primeiro lugar deve notar-se que f , que como se espera é independente da configuração dos eletrodos porque R e C variam de forma inversa com o fator geométrico, é superior a 1 GHz, o que claramente não permite que fenómenos com esta origem possam ser detetados com o medidor de impedância utilizado neste trabalho (limitado ao intervalo entre 20 Hz e 2 MHz). Este cálculo está por isso de acordo com o espectro obtido na configuração TP,

que apenas permite detetar a componente óhmica da membrana, mas está totalmente em desacordo com a observação do semicírculo quando se adota a configuração IP, sugerindo que este semicírculo tem uma outra origem que não o material. De fato, os valores de C obtidos para esta configuração (aproximadamente entre 20 e 80 fF, dependendo da permitividade da membrana) são claramente inferiores aos valores típicos da capacidade de dispersão (C_s , normalmente referida na literatura como *stray capacitance*), que é da ordem de alguns pF.

Admitindo uma analogia simples com um condensador de placas, C_s é simplesmente o resultado da existência dos vários fios (cabo coaxial e de platina) dispostos em paralelo ao longo do porta-amostras, estando por isso em paralelo com a capacidade da amostra, no circuito de medida. Assim, a capacidade efetivamente medida nesse circuito, igual a $C+C_s$, é dominada pela maior capacidade, que é C_s no caso da configuração IP e C em TP.

Contudo, os espetros obtidos com a configuração TP em condições de baixa HR e baixa temperatura podem também apresentar um semicírculo, uma vez que nestas condições a permitividade (e por conseguinte C) variam de forma pouco significativa enquanto que resistência aumenta por um fator de 100 ou 1000, o que conduz a um aumento da mesma ordem de grandeza da frequência de relaxação (Equação (15)). Deve notar-se que o valor de R se obtém exatamente da mesma forma que nos espetros obtidos em IP.

A medição rigorosa de valores de C e as correspondentes estimativas de ϵ_r num intervalo de condições de temperatura e HR teria com certeza interesse para tentar caracterizar o(s) mecanismo(s) de transporte protónico nos novos materiais desenvolvido neste trabalho. Esta medição, contudo, levanta vários problemas de índole experimental porque é difícil avaliar com o rigor necessário C_s para uma efetiva correção dos resultados, devido à enorme variação da impedância da membrana num intervalo de 3 ou mais ordens de grandeza nas condições de trabalho relevantes. Acresce ainda a contribuição indesejada e intermitente do ruído eletromagnético associado aos demais equipamentos existentes no laboratório, com destaque para uma fonte de tensão de elevada potência (máx. 34 kW), o que aumenta ainda mais a variabilidade das correções a introduzir. Em face do exposto, limita-se a análise dos resultados à condutividade das membranas e à influência que nela têm a temperatura e a HR da atmosfera circundante.

Finalmente, refira-se que para proceder à estimativa dos valores de resistência total recorreu-se à aplicação ZView versão 3.0 (Scribner Associates).

Capítulo III

Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados do trabalho experimental realizado para o desenvolvimento de uma nova geração de membranas de troca protônica para uma possível aplicação em pilhas de combustível a partir de membranas compósitas de celulose bacteriana e sua respectiva compreensão. O capítulo está dividido em três blocos, precedido de uma curta nota sobre resultados preliminares: um dedicado à caracterização físico-química de membranas de CB-PSSA, onde se analisa a composição, estrutura e microestrutura das membranas, com ênfase na concentração dos grupos funcionais de ácido sulfônico e no seu impacto na estabilidade térmica e na capacidade de absorção de água das membranas; um segundo bloco onde se apresentam os resultados de condutividade protônica medida em condições variáveis de temperatura e humidade relativa, de modo a correlacionar o transporte protônico com as suas propriedades, nomeadamente o nível de funcionalização ácida; num terceiro e último bloco, é feita a comparação entre a membrana baseada em celulose bacteriana com melhor condutividade e membranas perfluoradas processadas a partir de suspensões dos polímeros comerciais Nafion® e Aquivion®.

1. Testes preliminares

O potencial das membranas compósitas baseadas em CB foi identificado num conjunto de testes preliminares em que se exploraram diferentes combinações de polímeros e agentes reticulantes, nomeadamente PSPMA/EDMA, PSSA/EDMA e PSSA/PEGDA, cujos detalhes se apresentam na Tabela 3. A análise destas membranas centrou-se na avaliação da capacidade de troca iónica, enquanto medida da concentração de grupos funcionais e, sobretudo, da condutividade protónica como critério principal para a aferição do potencial de cada compósito.

A Figura 17 apresenta a curva de titulação obtida para a membrana CB.K3.E13. O valor de CTI obtido foi de $0,099 \text{ mmol[H}^+].\text{g}^{-1}$, o que apesar de ser cerca de uma ordem de grandeza inferior ao valor típico do Nafion[®], mostra que é possível promover a fixação do polímero no seio da rede da CB. Deve notar-se que esta membrana mostrava sinais evidentes de que o polímero não se encontrava bem distribuído, provavelmente devido à deficiente impregnação da manta de CB.

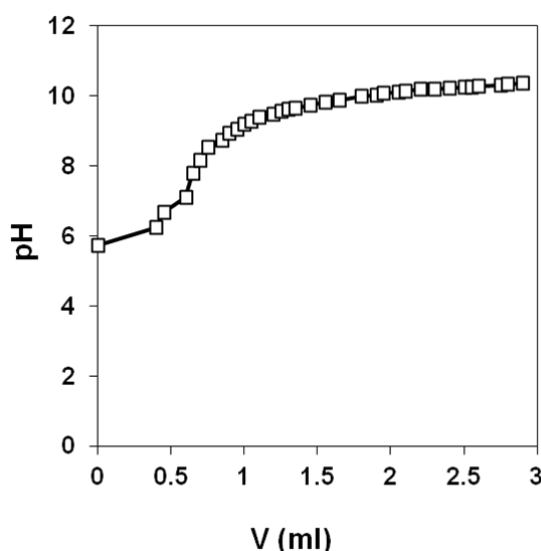


Figura 17 - Curva de titulação para a membrana de CB.K3.E13.

Devido à reduzida concentração de grupos ácido, a condutividade desta membrana é globalmente baixa, atingindo um máximo de cerca de $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 98°C e 96% HR (Figura 18A), que é cerca de 1000 vezes inferior à condutividade do Nafion[®] e Aquivion[®] medida em condições equivalentes. Contudo, a reduzida dependência da temperatura (com uma energia de ativação de $5\text{-}10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e acentuada dependência da humidade relativa (a condutividade aumenta cerca de 4 ordens de grandeza entre 30 e 98% HR) são características comuns ao comportamento destes polímeros comerciais, o que sugere mecanismos de transporte semelhantes associados à difusão estrutural do protão entre moléculas de água, num processo mediado pelos grupos sulfónicos constituintes do polímero. Esta hipótese é suportada pela observação de que a condutividade da membrana CB.K3.E13 é claramente superior à

condutividade de uma membrana de celulose pura (valores antecipados aqui e apresentados na Figura 31A).

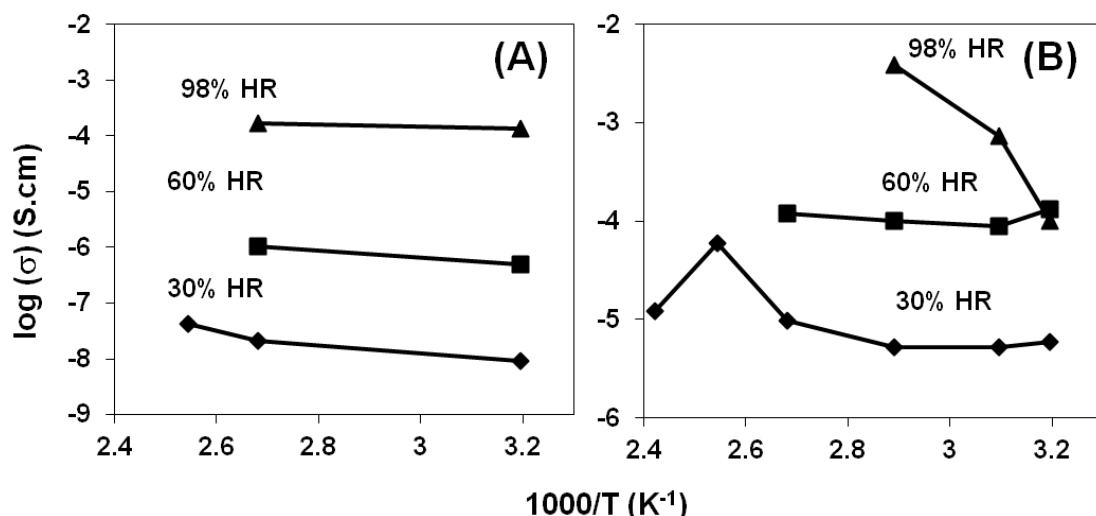


Figura 18- Condutividade protónica em função da temperatura e da HR para as membranas (A) CB.K3.E13 e (B) CB.A3.E2.

A substituição do PSPMA por PSSA parece ter facilitado a impregnação e consequentemente permitiu aumentar a fração de polímero no compósito (o que poderá dever-se a uma maior afinidade com o agente reticulante EDMA). De facto, a condutividade de uma membrana baseada em PSSA com apenas 2% de EDMA (CB.A3.E2) é cerca de 100 vezes superior à da membrana com PSPMA e 13% de EDMA (Figura 18), aproximando-se já dos valores obtidos por membranas comerciais em condições de média e elevada humidade relativa [61]. Por outro lado, a maior solubilidade em água do PEGDA face ao EDMA possibilita níveis de reticulação e retenção do polímero na celulose ainda mais elevados. Como se verá na secção seguinte, a CTI das membranas baseadas em PSSA e PEGDA permite aumentar de forma clara a condutividade, atingindo-se valores comparáveis com os materiais de referência.

Deve notar-se que como se tratavam de testes preliminares, os valores obtidos correspondem a membranas que não estavam ainda otimizadas, por exemplo no que respeita à distribuição do polímero, visivelmente heterogénea em algumas das membranas inicialmente preparadas. Assim, após este estudo inicial em que foi possível identificar a combinação PSSA/PEGDA como a mais adequada, foi preparada uma série membranas baseada nestes componentes com o objetivo de otimizar as condições de processamento, a composição e, obviamente, a condutividade protónica. Os detalhes destas membranas, identificadas pelo acrónimo CB.A5.Px, em que x é a percentagem de reticulante, estão apresentados na Tabela 3. O conjunto de resultados que se apresenta e discute no resto deste tese está centrado apenas nesta série.

2. Caracterização físico-química

A caracterização das propriedades físico-químicas das membranas CB/PSSA/PEGDA envolveu um estudo sistemático por FTIR-ATR, TGA, DR-X e SEM, envolvendo ainda a determinação da capacidade de absorção de água e a capacidade de troca iônica. O intuito destas análises foi identificar se houve incorporação do polímero no interior da membrana de CB, em particular se houve polimerização e a subsequente troca protônica dando origem aos grupos de ácido sulfônico.

A Figura 19 mostra os espectros de FTIR-ATR obtidos para a membrana de CB pura e para 4 membranas compósitas com frações crescentes de PEGDA.

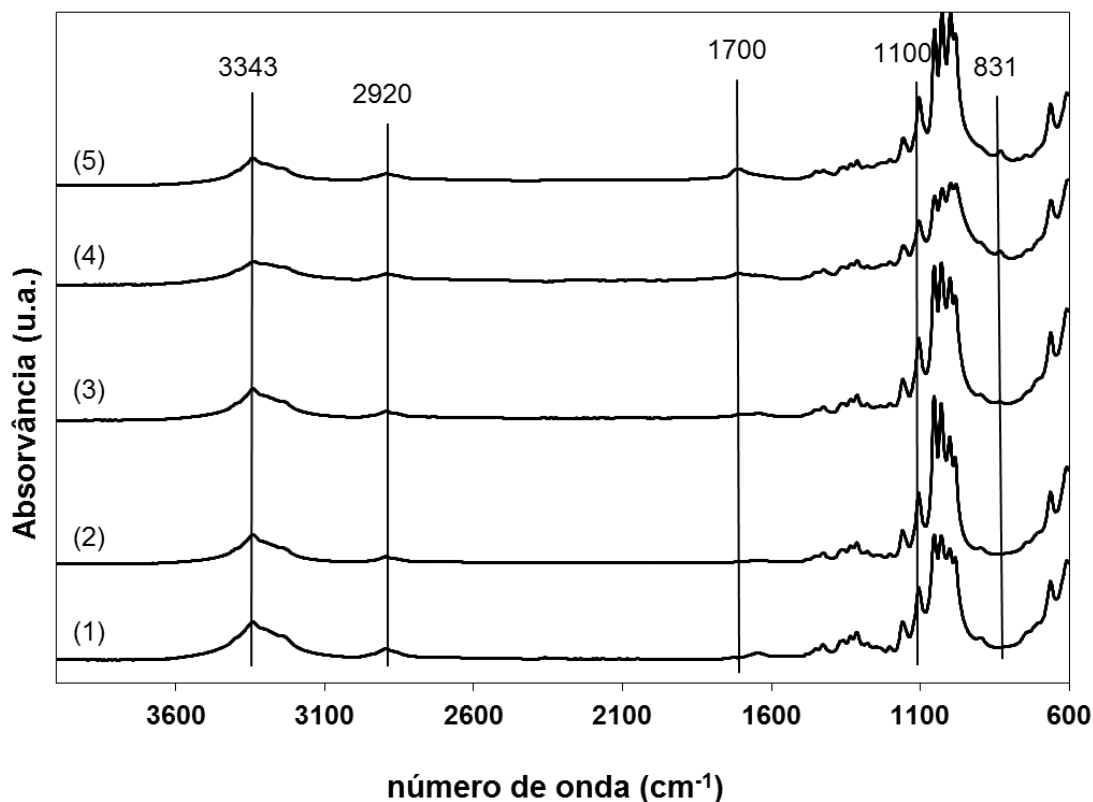


Figura 19- Espectros de FTIR-ATR das membranas compósitas de celulose bacteriana com PSSA (CB/PSSA/PEGDA): (1) CB, (2) CB.A5.P0, (3) CB.A5.P10, (4) CB.A5.P20 e (5) CB.A5.P40.

Todos os espectros apresentam uma banda característica da vibração de alongamento dos grupos O-H que surge centrada a cerca de 3340 cm^{-1} , que se atribui à CB. A 1100 cm^{-1} surge uma banda característica da vibração da ligação C-O-C, que também é atribuída à CB.[46] A 2920 cm^{-1} identifica-se uma banda característica da vibração dos grupos CH_2 e CH , presentes tanto no polímero como na celulose. Nas membranas compósitas surgem duas novas bandas, uma a 1700 cm^{-1} e outra a 831 cm^{-1} , que naturalmente se têm que dever ao polímero e/ou ao reticulante. A banda a 1700 cm^{-1} é identificada apenas nas membranas com PEGDA e é típica

da vibração do grupo carbonilo nos esteres, evidenciando a presença do agente reticulante.[62] Por outro lado, a banda a 831 cm^{-1} deve-se à vibração característica da substituição do tipo “para” no anel benzénico pelo grupo $\text{-SO}_3\text{H}$. Esta banda permite identificar inequivocamente a presença do polímero nas membranas compósitas, uma vez que não se sobrepõe às bandas da CB. É importante notar que a intensidade destas duas bandas aumenta de forma progressiva com o aumento do teor de PEGDA, o que sugere o concomitante aumento da fração de polímero e confirma a importância do reticulante na retenção do polímero no interior da membrana. O aparecimento de bandas nos compósitos para elevados números de onda relativamente à CB poderá estar relacionado com a formação por pontes de hidrogénio entre a CB e o polímero reticulado.[48]

Nos espetros que se acabaram de comentar, a intensidade das bandas que se associam ao polímero e ao reticulante é muito inferior à das bandas da celulose, o que pode sugerir à partida níveis de incorporação do polímero muito reduzidos. Contudo, como se verá de seguida, existe clara evidência (obtida por análise térmica, microscopia e ainda por medidas da capacidade de troca iónica) de que a quantidade de polímeros é, pelo contrário, bastante elevada. A explicação mais provável para os resultados obtidos por FTIR-ATR prende-se com o facto de os espetros terem sido obtidos em modo de reflectância, o que limita de forma muito significativa o volume de interação do material com a radiação e por conseguinte a intensidade do sinal dela resultante.

As diferenças entre a membrana de CB e as compósitas são igualmente aparentes nas curvas de TGA apresentadas na Figura 20. A CB pura apresenta uma ligeira perda de massa (<5%) até cerca de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à saída de água adsorvida, mantendo-se estável até cerca de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a partir da qual se inicia uma segunda perda mássica, de muito maior magnitude ($\sim 75\%$), que se prolonga até $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atinge a velocidade máxima de perda a $\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 20.A). Este resultado comprova a elevada estabilidade térmica da CB, enquanto material polimérico. Esta segunda variação está seguramente relacionada com uma degradação irreversível do material. O resíduo sólido a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de aproximadamente 18% da massa inicial da amostra.

A curva obtida para a membrana compósita em que a polimerização decorreu sem agente reticulante (Figura 20.B) é muito semelhante à obtida para a CB pura, observando-se a saída de água adsorvida até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, voltando a observar-se uma segunda perda correspondente a cerca de 40% da massa inicial, que é inferior à observada para a celulose pura (75%) e ocorre a uma temperatura claramente inferior (pico a $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva diferencial). Observa-se igualmente na curva diferencial um terceiro pico ligeiramente acima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ao qual corresponderá uma perda de massa inferior a 5%, e um quarto pico a $\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao qual está associada uma perda de massa de $\sim 10\%$. Com a informação disponível, pode especular-se que o pico a $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se deve

ao início da degradação do polímero – provavelmente como resultado da dessulfonação do grupo “para” substituído [37, 63]. O pico a 300 °C deve-se à degradação precoce do compósito, que acontece a uma temperatura sensivelmente mais baixa nesta membrana do que na CB pura, provavelmente devido à ação catalisadora dos grupos ácido do polímero. Deve notar-se ainda que o resíduo a 600 °C é de cerca de 30%, o que corresponde a um aumento relativamente à CB (~18%).

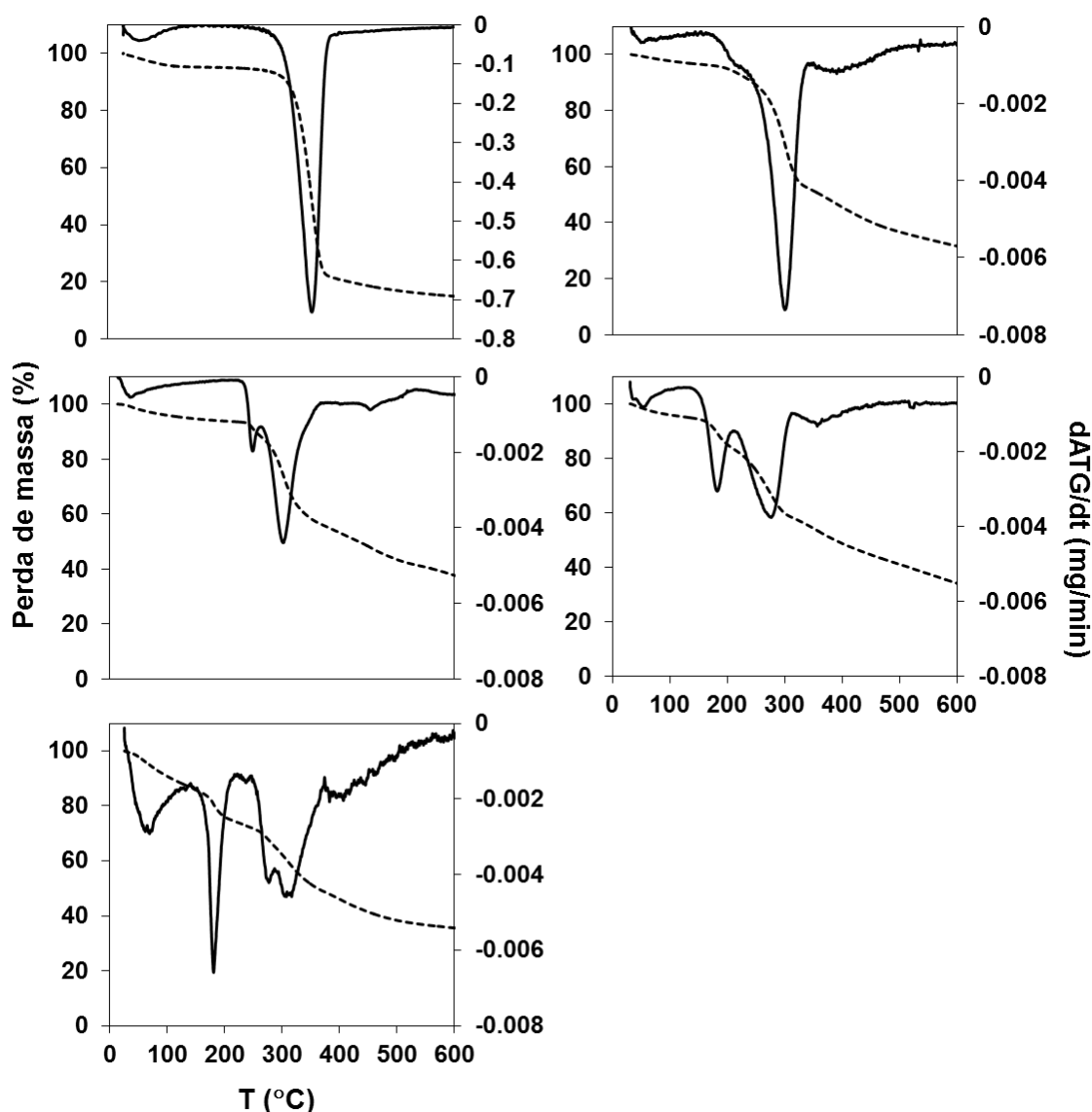


Figura 20 – Análises termogravimétricas das membranas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.P10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40, incluindo a percentagem de perda de massa a tracejado e as correspondentes curvas diferenciais a cheio.

A introdução do reticulante não parece introduzir picos adicionais nas curvas TGA diferenciais, mas conduz a uma redução progressiva da temperatura das 3 ocorrências observadas acima de 100 °C na membrana CB+PSSA (BC.A5.P0). Por outro lado, a importância relativa dos dois picos intermédios (a 170-180 °C e 270-300 °C) e das correspondentes perdas de massa, varia de forma inversa com o aumento da fração de

reticulante, aumentando a perda associada ao primeiro pico (a mais baixa temperatura) e diminuindo a associada ao segundo. Esta tendência, em acordo com os resultados de FTIR-ATR, sugere um claro aumento da fração de polímero com o aumento da fração de reticulante, admitindo que a perda a 170-180 °C se deve à dessulfonação do polímero, e a perda a 270-300 °C à degradação do compósito.

Estes resultados mostram que todas as membranas são estáveis até cerca de 160 °C, confirmando a esperada elevada estabilidade térmica destes materiais. Deste ponto de vista, parece ser desejável otimizar composições que permitam diminuir a fração de agente reticulante.

A estabilidade iniciada pelas termogravimetrias pode, contudo, não ser total. Constatou-se durante a realização das medidas elétricas a diferentes temperaturas (40, 60, 80 e 100°C) e em condições de humidade relativa (30, 60, 80 e 98%), que as membranas têm tendência para escurecer com o aumento da temperatura de medida, conforme se ilustra na Figura 21.

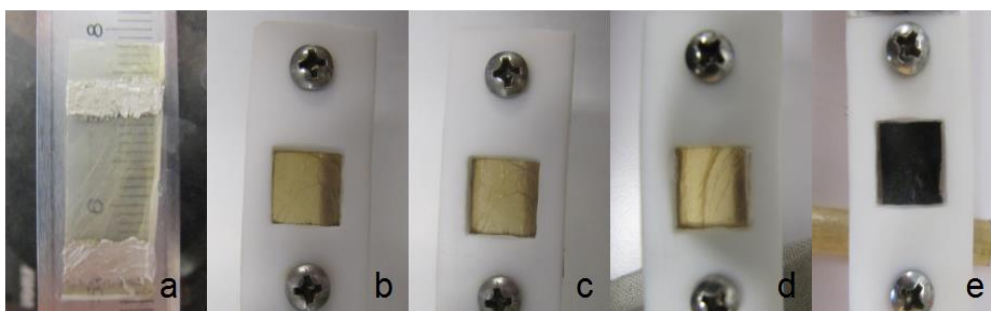


Figura 21 - Evolução da membrana compósita BC.A5.P40 após medidas elétricas a diferentes temperaturas numa atmosfera com 98% de HR; a) membrana pura à temperatura ambiente. b) 40 °C; c) 60 °C; d) 80 °C; e) 100 °C.

Esta alteração pode dever-se à formação de centros de cor resultantes da hidrólise ácida da celulose, que tende ser acelerada com o aumento da temperatura e em condições de humidade elevada. Porém, os espectros de FTIR-ATR obtidos após as medidas elétricas não revelaram qualquer alteração relativamente às membranas frescas (Figura A.3, em anexo). Como se verá adiante, o impacto desta alteração nas propriedades elétricas não é significativo.

A Figura 22 compara os difratogramas de raios-X das membranas compósitas de celulose com diferentes concentrações de agente reticulante como a CB pura. Trovatti e colaboradores [46] indicam que para a CB produzida pelas bactérias da estirpe *Gluconacetobacter Sacchari* se observam os picos principais a $2\theta = 14,9^\circ$, $16,3^\circ$ e $22,5^\circ$, correspondentes aos planos de difração (101), (10 $\bar{1}$) e (002), respetivamente, da rede cristalina monoclinica (grupo espacial P2 $_1$) da celulose de tipo I β . Estas reflexões podem, pela mesma ordem, também corresponder aos planos de difração (010), (001) e (011) da rede triclinica (grupo espacial P $_1$, conforme se esquematiza na Figura A.4 no anexo) da celulose de tipo I α , sendo esta uma fase metaestável

que pode ser transformada na fase I β por tratamento térmico a 260-280 °C.[64] As diferenças estruturais entre os dois polimorfos são subtis (fundamentalmente a disposição das pontes de hidrogénio intra- e intermoleculares), sendo a distinção entre as duas fases I α e I β a partir de difratogramas de raios-X de fibras uma tarefa difícil, exigindo dados experimentais de grande qualidade e amostras de elevada pureza, uma vez que ambos polimorfos podem coexistir na mesma nanofibrila.[65] Os difratogramas aqui apresentados não permitem uma análise com este nível de detalhe, mas tendo a tendência apontada na literatura (pico a $2\theta = 14,9^\circ$ muito mais intenso do que o pico a $16,3^\circ$) de que a I α predomina na celulose de origem bacteriana [65], retém-se por agora para esta discussão a indexação com base na rede triclinica.

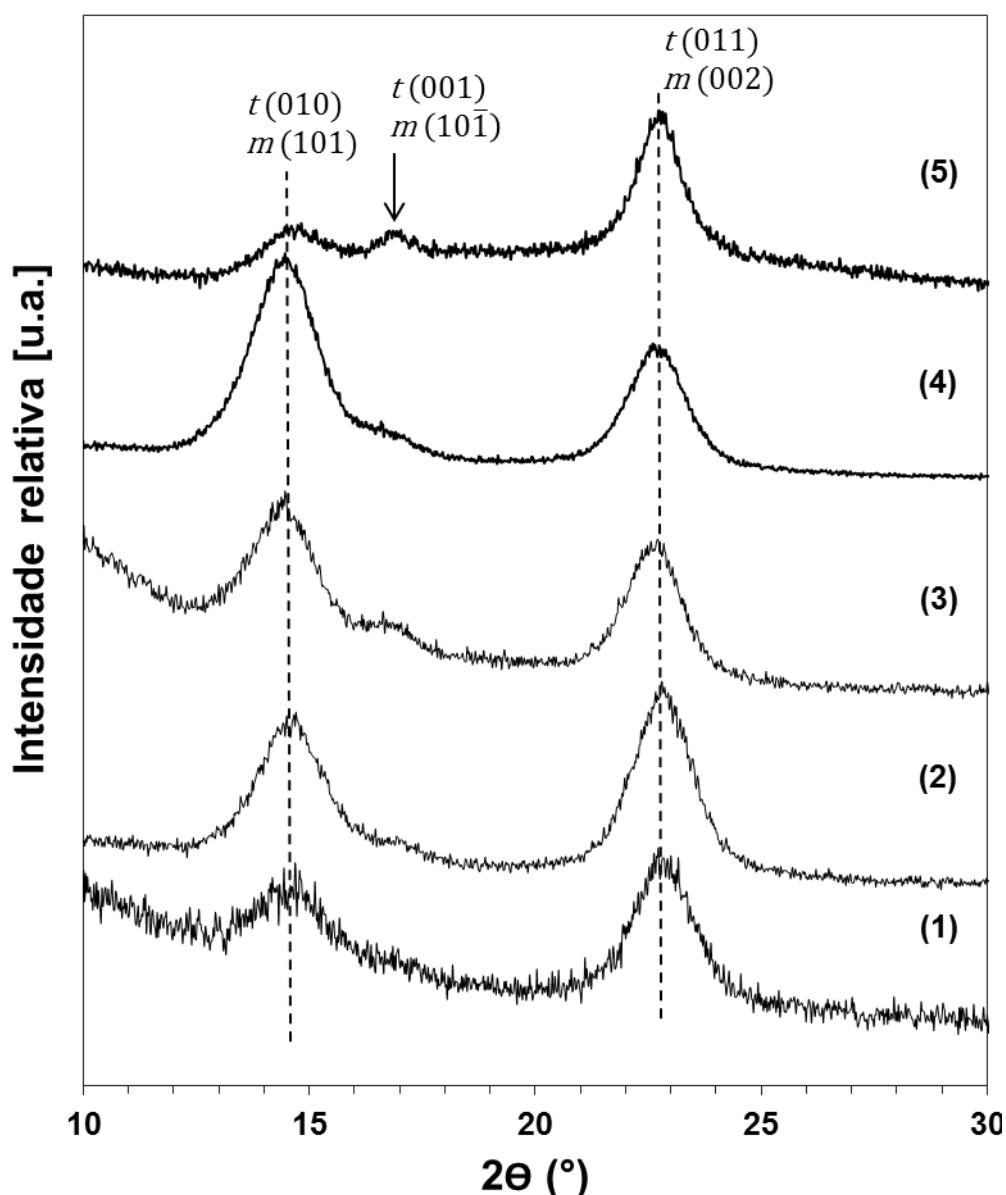


Figura 22 – Comparação dos difratogramas de raios-X da membrana de celulose pura (1) e as membranas compósitas (2) CB.A5.P0, (3) CB.A5.P10, (4) CB.A5.P20 e (5) CB.A5.P40. Os picos estão indexados de acordo com as estruturas triclinica (P_1) e monoclinica ($P2_1$) da celulose de tipo I α e I β , respetivamente.

Todos os padrões de difração dos compósitos apresentam as reflexões típicas da CB pura, mas há evidentes diferenças na intensidade relativa das 3 reflexões mencionadas. Embora a relação sinal ruído no padrão da BC pura não pareça muito favorável, a elevada largura a meia altura dos picos sugere volumes coerentes de difração de dimensão nanométrica (claramente abaixo de 100 nm). Por outro lado, a intensidade do pico $t(011)$ é cerca do dobro da do $t(010)$, sendo este por sua vez muito mais intenso do que o $t(001)$. De forma geral, esta relação de intensidades é observada em fibras onde predomina a fase Ia.[66]

A introdução do polímero reticulado não parece provocar alterações significativas na largura dos picos, mas tem um claro efeito na intensidade relativa. De facto, os padrões de difração evidenciam, com o aumento da teor de reticulante até 20%, um decréscimo acentuado da intensidade do pico $t(011)$, que é acompanhado pelo aumento da intensidade dos picos $t(010)$ e $t(001)$, mantendo este último uma presença quase residual. Esta inversão traduz-se na diminuição da razão de intensidades dos picos $t(011)/t(010)$ de aproximadamente 2 para a BC pura, até ~0,5 para o compósito com 20% de reticulante (Figura 22(4)). O padrão do compósito com maior teor de reticulante (Figura 22.(5)) evidencia nova inversão, sendo o pico $t(011)$ claramente mais intenso do que os restantes. Outra diferença importante relativamente aos restantes padrões é o considerável aumento da intensidade do pico $t(001)$, que passa a ser comparável ao $t(010)$. Este conjunto de resultados sugere que o aumento dos grupos sulfónicos ou do agente reticulante pode perturbar as ligações entre as cadeias de celulose.

A cristalinidade da celulose resulta da organização das cadeias poliméricas (Figura A.3.A em anexo) ligadas entre si através de pontes de hidrogénio (preferencialmente O–H...O) em camadas alinhadas segundo a direção $t[011]$ (Figura A.4.B). Estas camadas por sua vez têm tendência a empilhar-se nos planos $t(001)$, mantendo-se ligadas por ligações de tipo Van-der-Walls (Figura A.4.C) onde a geometria das ligações C–H permite reduzir a distância intercamadas. Considerando esta descrição, o conjunto de padrões de DR-X apresentados sugere que para teores mais baixos de reticulante ($\leq 20\%$ PEGDA), o aumento da quantidade de polímero reticulado tende a enfraquecer as ligações mais fracas de Van-der-Walls entre os planos $t(011)$, o que diminuí o número de camadas empilhadas e por conseguinte o volume coerente de difração na direção perpendicular ao plano (011). As pontes de hidrogénio responsáveis pelas ligações intermoleculares em cada camada (também presentes nas ligações intramoleculares da cadeia polimérica da celulose) são ligações consideravelmente mais fortes e por isso os planos cristalográficos $t(010)$ (e também $t(001)$), onde predominam este tipo de ligações, são menos afetados pela presença do polímero/reticulante. De forma análoga, para teores muito superiores de reticulante, a esperada (e adiante confirmada) elevada concentração de grupos ácido na estrutura pode hidrolisar de forma extensa a celulose. Destruindo a estrutura das ligações por pontes de hidrogénio intra- e intermoleculares, o que obviamente se reflete na diminuição do volume de difração dos planos cristalográficos com maior densidade de ligações

O–H...O. A alteração significativa da estrutura destes planos cristalográficos para a fração máxima de reticulante é também suportada pela alteração das intensidades relativas dos máximos de difração $t(001)$ e $t(010)$, comparáveis na membrana CB.A5.P40, e quase residual a do pico $t(010)$ nos restantes materiais. Deve notar-se que a semelhança da intensidade destes dois picos observada no caso da membrana CB.A5.P40, acompanhada com uma ligeira diminuição do volume da célula unitária (aparente no desvio da posição dos picos para ângulos maiores), são características tipicamente encontradas nos padrões de difração de celuloses ricas no polimorfo Ib [66], o que pode indicar ser esse o sentido da transformação estrutural sofrida pela CB no compósito. Aqui é importante lembrar que a diferença fundamental entre Ia e Ib se prende com diferentes estruturas das ligações O–H...O, e que a fase Ia é uma fase metaestável que tende a transformar-se na fase Ib.[65]

Há dois fatores que não foram ainda considerados e que podem também ter influência nos padrões de DR-X obtidos. Em primeiro lugar, a possibilidade de efeitos de orientação preferencial na intensidade dos picos, nomeadamente aumentando a intensidade do pico $t(011)$, uma vez que os difratogramas foram obtidos diretamente na superfície das membranas, paralelamente à qual as nanofibrilas estão alinhadas (Figura 12), e por conseguinte também as cadeias poliméricas. Além disso, as membranas analisadas tinham área e espessura variável (e massa semelhante), o que pode fazer variar a magnitude deste efeito entre as diferentes amostras. Contudo, como a microestrutura das membranas é semelhante, não se espera que a orientação preferencial se sobreponha ao impacto das alterações estruturais sugeridas.

Um segundo efeito prende-se com a eventual contribuição de domínios cristalinos do polímero. De facto, o PSSA sem reticulação pode apresentar uma ordem cristalina característica que se identifica por através de um máximo de difração de raios X a $2\theta=15,7^\circ$, [63] que sobrepondo-se ao pico $t(001)$ da CB pode contribuir para o claro aumento observado na intensidade nessa posição do difratograma da membrana CB.A5.P40. No entanto, o padrão de DR-X obtido como uma amostra de PSSA reticulado com PEGDA não apresenta qualquer evidência da presença de domínios cristalinos.

Não restando dúvidas de que a introdução do polímero tem um importante efeito na cristalinidade da CB, a caracterização detalhada do tipo de interações e das alterações estruturais só é possível através de estudos de difração mais precisos (por DR-X, mas desejavelmente por difração de neutrões devido à maior sensibilidade desta técnica aos elementos leves) e também por técnicas espectroscópicas que forneçam informação sobre os ambientes estruturais dos diferentes átomos, nomeadamente do carbono, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.

A Figura 23 apresenta imagens obtidas por SEM das microestruturas típicas das membranas preparadas. Dadas as semelhanças encontradas, são mostrados apenas exemplos da

membrana com polímero e sem reticulante (CB.A5.P0) e da membrana com maior teor em reticulante (CB.A5.P40).

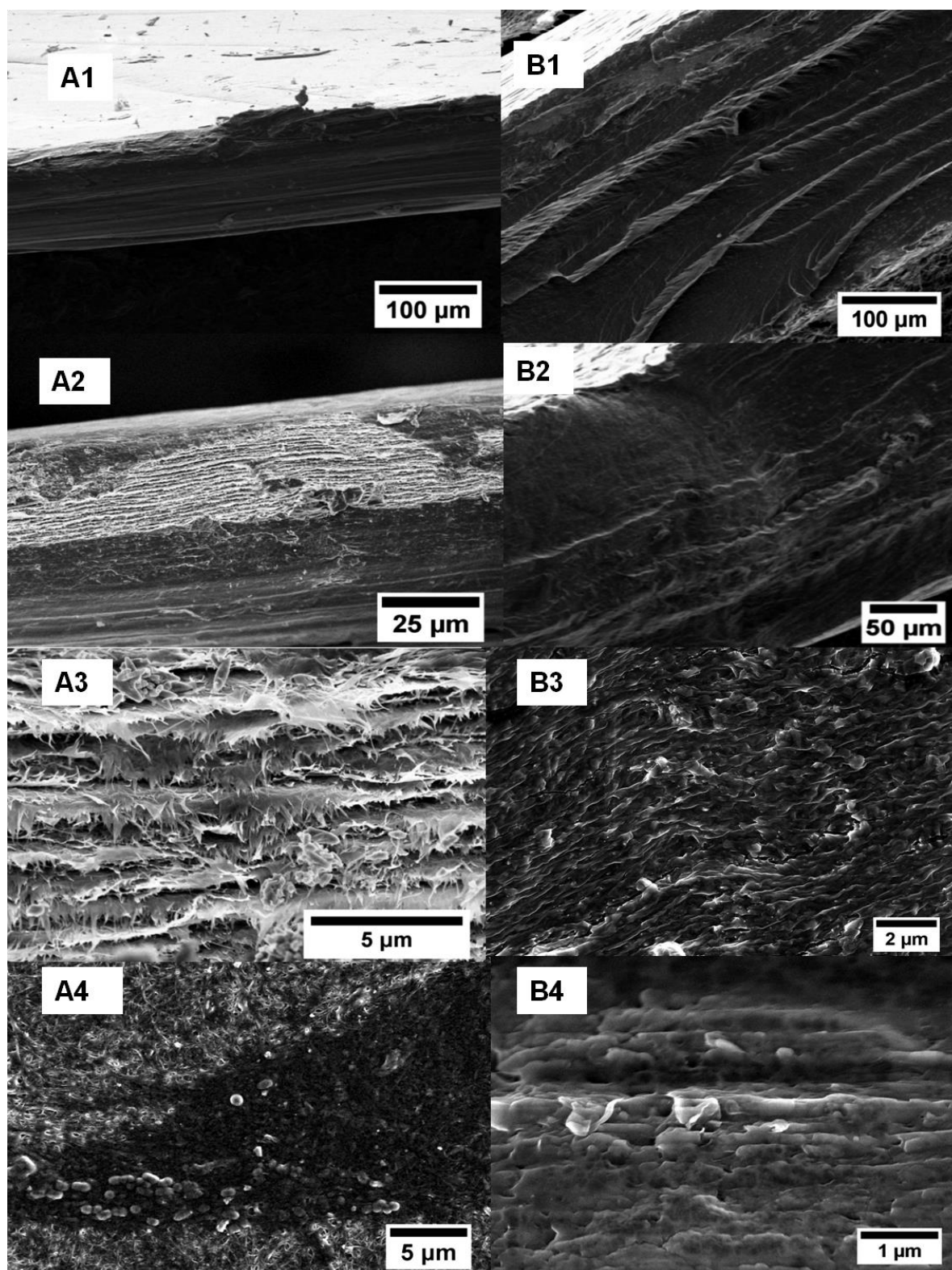


Figura 23 - Micrografias de SEM das membranas (A) CB.A5.P0 e (B) CB.A5.P40, obtidas com várias ampliações.

A estrutura nanofibrilar da CB pura é produzida pelas bactérias em meio aquoso em condições aeróbias, originando por isso uma camada de celulose à superfície do meio de cultura onde está presente o oxigénio em mais abundância. Quando uma destas camadas cobre a totalidade da superfície do meio de cultura, as bactérias produzem uma nova camada em cima da anterior, onde se mantem o acesso às condições aeróbias. A repetição deste processo origina uma manta constituída por um número variável de camadas (Figura A.1.A e .B em anexo). Para além da anisotropia estrutural atrás referida, a microestrutura destas mantas é também muito anisotrópica, sendo o número de nanofibrilas que estabelecem a ligação intercamadas (Figura A.1.C) muito menor do que a rede finamente entrelaçada que se forma ao longo de uma mesma camada (Figura A.1.D).

A microestrutura da manta de CB original é mantida nas membranas compósitas, observando-se o preenchimento do espaço interfibrilar e intercamadas pelo polímero. Esta microestrutura é observável em todas as membranas produzidas, aumentando o grau de preenchimento com o aumento da fração de reticulante. A série de imagens apresentada na Figura 23.A de uma membrana com polímero sem reticulante evidencia a estrutura multicamada da matriz de CB (Figura 23.A1) parcialmente preenchida por pequenos cristais (Figura 23.A4), possivelmente PSSA. Nas zonas não preenchidas (Figura 24.A2), é possível identificar a estrutura nanofibrilar de cada camada (Figura 23.A3). Com o aumento da fração de reticulante, as nanofibrilas deixam de ser identificadas, dando lugar a uma microestrutura homogénea mas onde o padrão multicamada é ainda facilmente identificável. A série de micrografias B na Figura 23 (B1 a B4) obtidas com a membrana CB.A5.P40 ilustra de forma clara este padrão anisotrópico, em que a distribuição do polímero origina distâncias intercamada da ordem de 250 nm, ou inferiores. Esta análise microestrutural confirma o papel fundamental do agente reticulante na imobilização do polímero na nanoestrutura da celulose, em excelente acordo com os resultados das análises estruturais (por FTIR-ATR e DR-X) e termogravimétricas, já apresentadas.

A capacidade de troca iónica (CTI) da membrana é uma medida direta da concentração de grupos ácido sulfónico, sendo esta proporcional à quantidade de polímero retida na CB. As curvas de titulação ácido-base utilizadas para a determinação da CTI das várias membranas são apresentadas na Figura 24. Considerando o ponto inicial de cada curva (sem adição de NaOH), verifica-se que o pH da solução em que permaneceram as membranas durante a permuta diminui de forma acentuada com o aumento da fração de reticulante, de 6 para a CB pura (Figura 24.A) até cerca de 2 para a membrana com 40% de PEGDA (Figura 24.E). Este resultado vem mais uma vez confirmar a retenção do polímero na estrutura da CB, uma vez que só o carácter predominantemente ácido do polímero pode fazer descer o pH das membranas. Por outro lado, o facto de a diminuição mais acentuada do pH ocorrer entre a membrana CB.A5.P0 apenas com polímero (pH=5, Figura 24.B) e a membrana com o teor mais baixo de PEGDA (pH=3, Figura 24.C) vem também confirmar que a reticulação é fundamental para estabilizar o polímero na matriz de celulose.

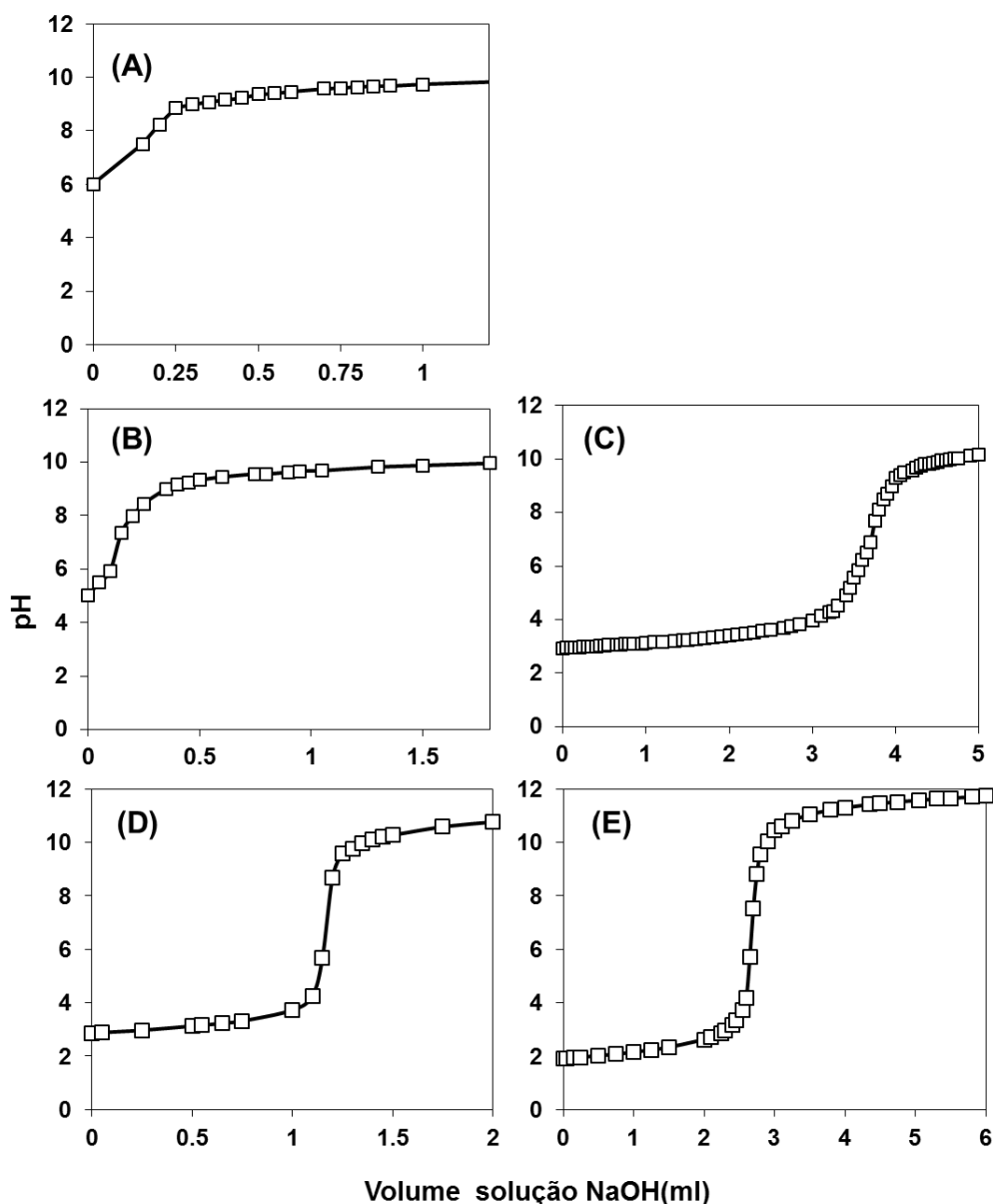


Figura 24 - Curvas de titulação para as diversas membranas compósitas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40.

Com exceção da curva da CB pura, cujo pH de aproximadamente 6, não permitindo a identificação de forma inequívoca o ponto de viragem da titulação nas condições utilizadas, todas as restantes curvas apresentam transições nítidas, desta forma permitindo o cálculo da CTI. Estes valores são apresentados em função da fração ponderal de PEGDA na Figura 25, mostrando de forma mais clara o já mencionado aumento significativo da concentração de grupos ácido com a introdução do reticulante, face a uma membrana apenas com polímero. O aumento da fração de PEGDA até 40% aumenta a concentração de ácido na membrana numa dependência aproximadamente linear (linha pontilhada na Figura 25), o que sugere um coeficiente estequiométrico bem definido para a reação de reticulação e que todo reticulante foi consumida na reação. De facto, o excesso de polímero utilizado no processamento da membrana com 10% de reticulante (850 mg / 100 mg de BC seca) face às membranas com 20 e 40% de

PEGDA (500 mg / 100 mg de BC seca) não representa nenhuma contribuição adicional para a CTI dessa membrana.

Os valores de CTI obtidos para as três membranas reticuladas (1,76, 1,88 e 2,25 mmol[H⁺].g⁻¹) são significativamente superiores aos valores típicos apresentados para as membranas comerciais de Nafion[®] (0,9 mmol[H⁺].g⁻¹ [67]) e Aquivion[®] (1,23 mmol[H⁺].g⁻¹ [68]), o que demonstra a eficácia do método de processamento adotado e deixa antever os elevados níveis de condutividade protônica medidos nestas membranas.

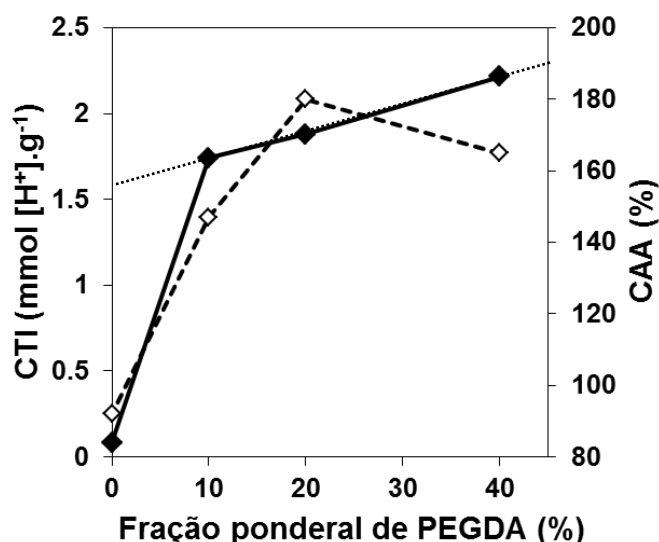


Figura 25 - Capacidade de troca iônica (CTI, ♦) e de absorção de água (CAA, ◇) das membranas compósitas da série CB.A5.Px em função da fração ponderal de agente reticulante. A linha pontilhada serve apenas de indicador visual.

A Figura 25 inclui também a CAA das membranas compósitas em função da fração ponderal de PEGDA. A CAA de uma membrana de CB sem qualquer tratamento é de cerca de 100%, bastante superior ao valor das membranas perfluoradas comerciais de Nafion[®] e Aquivion[®]. [67, 68] Este valor mantém-se no caso da membrana de CB submetida ao mesmo tratamento ácido (em 0,5 M de HCl à temperatura ambiente durante 24 h) que se usou para promover a permuta protônica no polímero, e é semelhante ao obtido com a membrana com polímero mas processada sem reticulante (CB.A5.P0). Com a reticulação, a CAA aumenta de forma muito significativa, sendo já de 150% apenas com 10% de reticulante e atingindo um máximo de 185% para 20% de PEGDA. Frações superiores de reticulante tendem a diminuir a CAA (165% para 40% de PEGDA), o que pode dever-se à estrutura mais rígida e compacta (não avaliada experimentalmente, mas aparente por inspeção visual e tátil) devido à excessiva reticulação. O aumento da CAA com o aumento da CTI nas membranas menos reticuladas é esperado e reflete o caráter altamente higroscópico dos grupos -SO₃H. [57]

Este conjunto de resultados sugere que as membranas baseadas em CB deverão apresentar valores de CAA superiores aos do Nafion[®], deixando antever significativas variações dimensionais das membranas quando expostas às condições variáveis de humidade tipicamente

encontradas numa pilha de combustível. Esta instabilidade é indesejável na medida em que compromete a selagem das várias células na pilha e degrada a interface entre a membrana e os elétrodo. Contudo, a reticulação do polímero pode ter um efeito favorável na estabilização mecânica da membrana, limitando a amplitude dos ciclos de expansão/contração associados às variações de humidade no ambiente circundante.

3. Caracterização elétrica

3.1. Espectros de impedância

A Figura 26 mostra os espectros de impedância de duas membranas (CB.A.5.P0 e CB.A5.P40) obtidos através do plano (configuração TP) em diferentes condições de humidade.

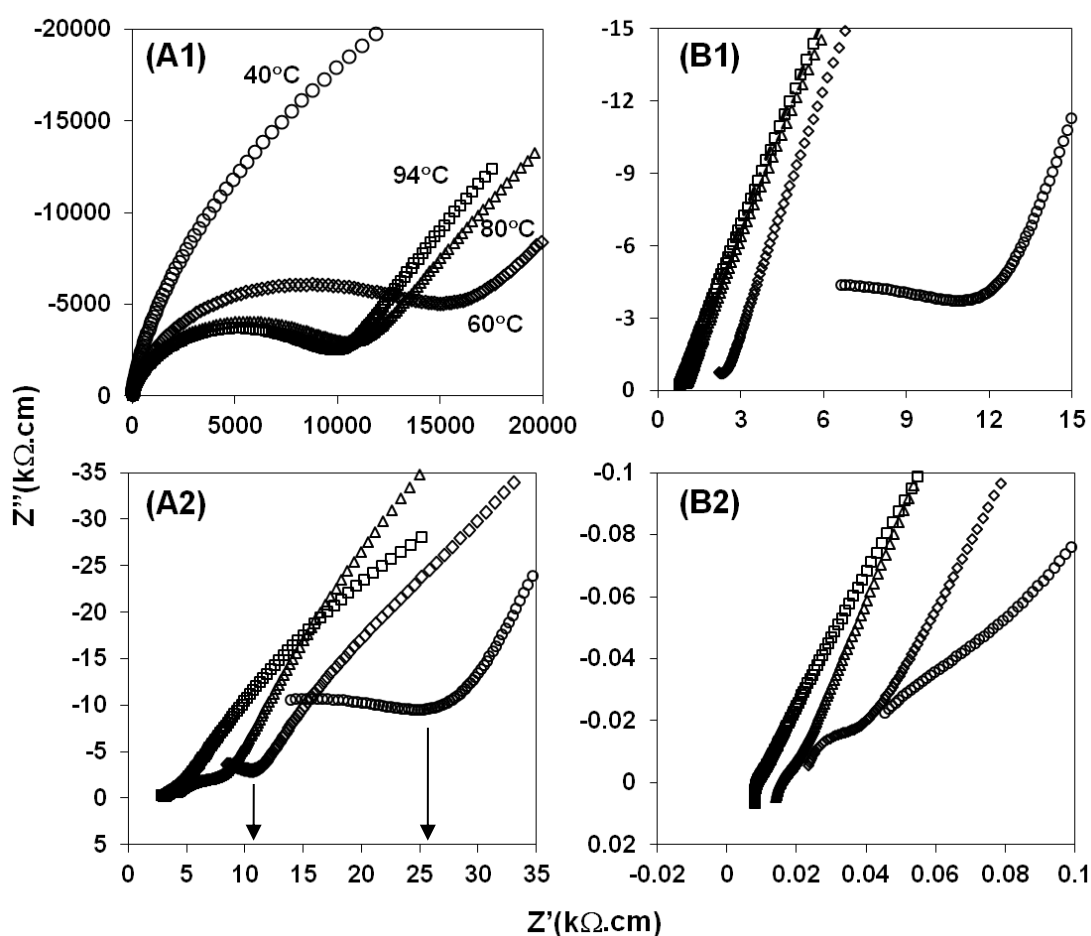


Figura 26 - Espectros de impedância obtidos a várias temperaturas e com a configuração TP das membranas CB.A.5.P0 a (A1) 30% HR e (A2) 98% HR, e CB.A5.P40 a (B1) 30% HR e (B2) 98% HR.

Os espectros da membrana mais resistiva (CB.A.5.P0 a 30% HR, Figura 26.A1) são dominados por um semicírculo cuja amplitude corresponde à sua resistência óhmica, que tende a diminuir com o aumento da temperatura, de acordo com a esperada ativação térmica da condutividade protónica. Observa-se também para temperaturas crescentes (e impedâncias

menores) uma contribuição adicional a baixa frequência que se verificou ser variável com a amplitude do sinal aplicado, podendo por isso ser associada aos processos de eletródo. O aumento da HR provoca uma diminuição drástica da impedância (Figura 26.A2), confirmando que esta se deve fundamentalmente ao transporte protónico. Por outro lado, o semicírculo dominante a baixa HR tende a desaparecer com o aumento da temperatura (a 98% de HR), sugerindo um aumento significativo da frequência de relaxação deste processo para valores que excedem o limite superior (2 MHz) do medidor utilizado neste trabalho e que, de acordo com a Equação 13, se pode atribuir à diminuição da resistência da membrana (cerca de 3 ordens de grandeza) e ao facto de a constante dielétrica (e por conseguinte a capacidade) não sofrer grandes variações. Nestes espetros, a resistência da membrana corresponde ao valor de Z' na zona de transição identificada pelas setas na Figura 26.A2.

Os espetros obtidos com a membrana CB.A5.P40 (Figura 26.B1 e 26.B2) apresentam-se na forma muito semelhantes aos da membrana CB.A5.P0, mas a impedância é pelo menos 3 ordens de grandeza inferior, nas mesmas condições de temperatura e HR. A baixa resistência traduz-se numa frequência de relaxação ainda maior, pelo que apenas a 40 °C e 30% HR se consegue observar parte do semicírculo associado à relaxação iónica no interior da membrana. A temperatura e HR superiores, o semicírculo praticamente desaparece e o espetro contém apenas informação sobre o processo de eletródo. Nos espetros obtidos a 98% de HR e a temperaturas superiores a 60 °C (Figura 26.B2), torna-se aparente a alta frequência uma contribuição indutiva dos fios de platina utilizados no porta-amstras, cuja importância relativa aumenta com a diminuição da impedância da membrana. O valor máximo desta indutância é da ordem de 1 μ H. Nestes casos, a resistência da membrana é dada pelo valor de Z' na interceção do espetro com o eixo real, a alta frequência, corrigido pelo valor da indutância sempre que possível. Nos casos em que não chega a haver a interceção, assume-se o valor de Z' obtido à frequência máxima.

Conforme se observa na Figura 27.A-C, a membrana de celulose pura é muito mais resistiva do que as restantes membranas, ultrapassando até o limite de deteção do medidor em condições de baixa humidade relativa (30%). Para altas humidades (98%, Figura 27.D), a elevada quantidade de protões incorporados nas membranas juntamente com as moléculas de água melhora a condutividade de todas as membranas, sendo contudo o efeito muito mais pronunciado no caso da CB. A diminuição da resistência desta membrana entre 30 e 98% de HR, que se estima ser de 5 ordens de grandeza, reflete o carácter fortemente higroscópico da celulose e a capacidade desta reter uma elevada quantidade de moléculas de água responsáveis pelo transporte protónico por difusão estrutural (ou de tipo Grotthuss). Deve notar-se que a membrana de CB utilizada nas medidas elétricas foi submetida a um tratamento ácido nas mesmas condições utilizadas para promover a protonação do PSSNa. A menor impedância das

membranas com polímero, a diminuição gradual desta com o aumento da fração de polímero e, sobretudo, a menor diferença observada entre baixa e alta humidade relativa, constituem uma forte indicação do papel dos grupos ácido na condução protónica das membranas compósitas, mesmo na ausência de fornecimento externo de protões.

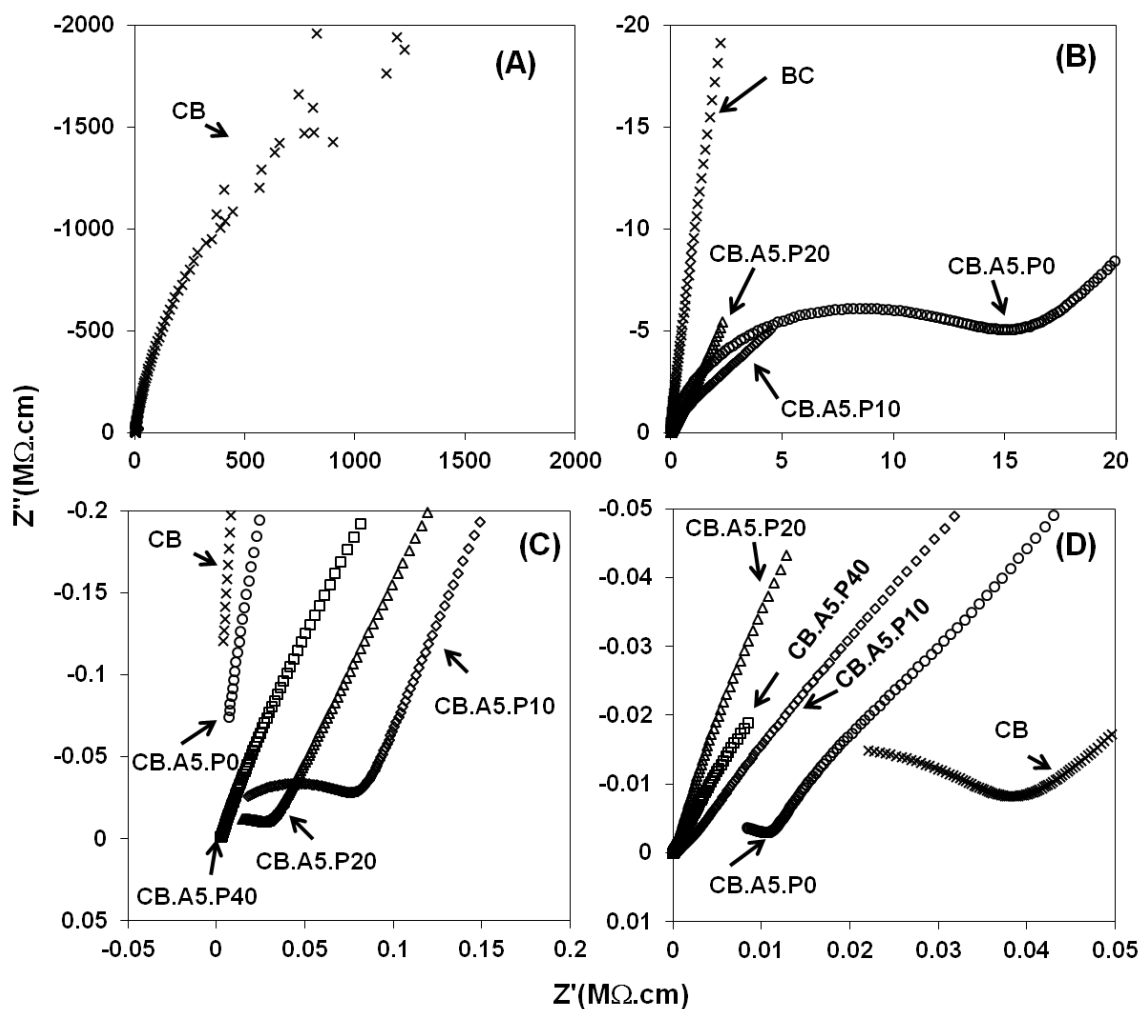


Figura 27 – Comparação dos espectros de impedância de várias membranas obtidos na configuração TP a 60 °C com (A) 30% HR - (B) e (C) são sucessivas ampliações da zona de baixa impedância de (A) - e com (D) 98% de HR.

3.2. Condutividade protónica

Nesta secção analisa-se a evolução da condutividade protónica dos compósitos em função da temperatura e como esta dependência é influenciada pela humidade relativa, numa tentativa de identificar mecanismos de condução dominantes e correlacionar estes com as características físico-químicas das membranas.

A Figura 28 compara, em coordenadas de Arrhenius, a condutividade das diferentes membranas medidas em 4 condições diferentes de humidade.

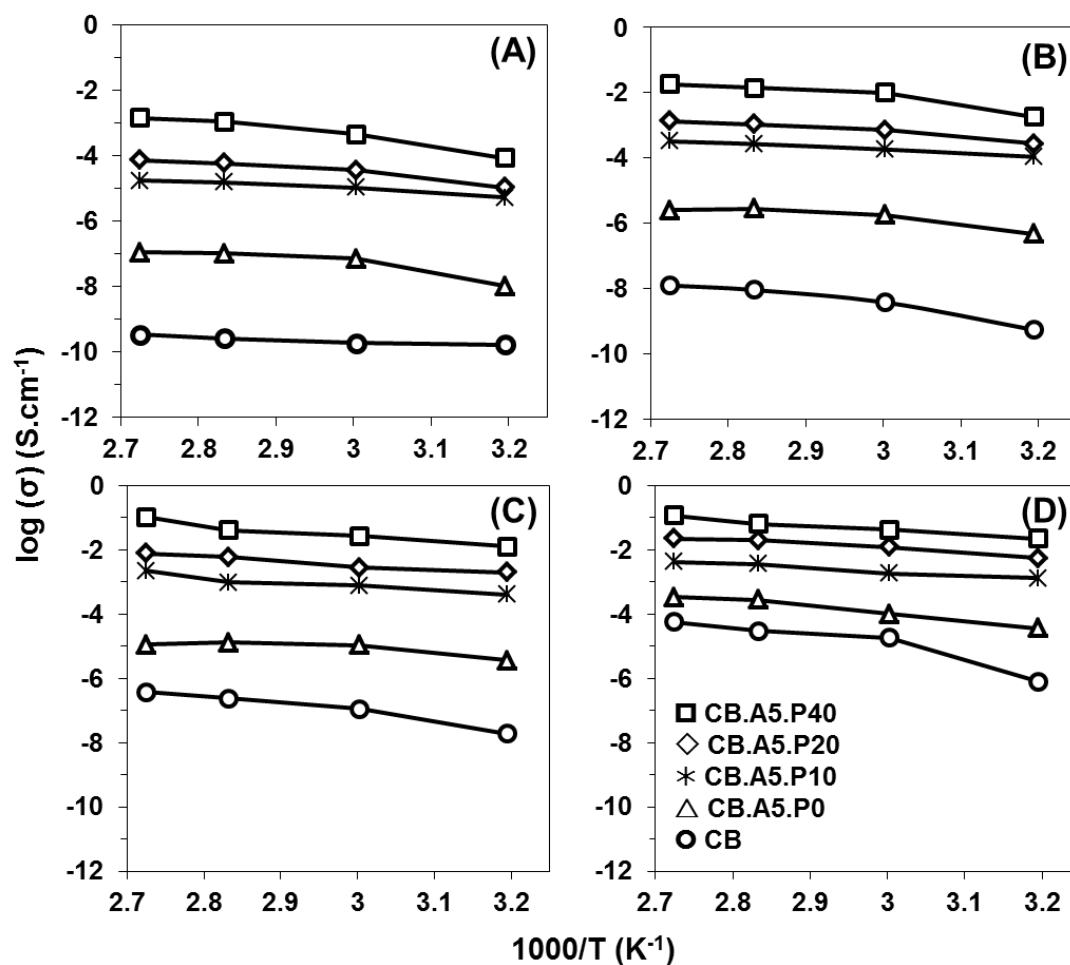


Figura 28 - Condutividade protônica em função da temperatura para as várias membranas compósitas medidas com diferentes níveis de HR: (A) 30%; (B) 60%; (C) 80% e (D) 98%.

Este resultado confirma a tendência observada nos espectros de impedância, mostrando que esta se estende a toda a gama de temperaturas utilizada no estudo, entre 40 e 94 °C. A condutividade protônica de todas as membranas aumenta com o aumento da temperatura e da humidade relativa. Para cada uma das condições de HR, a sequência de linhas mostra aumentos significativos da condutividade com o aumento da fração de reticulante, chegando a atingir-se com a membrana CB.A5.P40 valores de condutividade superiores a $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à temperatura mais alta e com a HR mais elevada (Figura 28.D), que é um valor comparável ou mesmo ligeiramente superior à maior parte dos valores apresentados na literatura para membranas de Nafion[®]. Numa apreciação geral, a Figura 28 mostra ainda que a magnitude do aumento da condutividade é superior para as membranas com polímero reticulado, sendo também marcante a diferença entre a membrana com algum polímero sem reticulante (CB.A5.P0) e a membrana de CB pura. Contudo, o aumento da HR diminuí de forma significativa o impacte da composição, passando-se, entre as condutividades das membranas CB.A5.P40 e a CB, de uma diferença de ~6 ordens de grandeza a 30% HR para apenas pouco mais de 3 ordens de grandeza

a 98%. O valor da condutividade relativamente elevado da membrana CB nestas condições mostra que a celulose só por si é capaz de reter uma significativa quantidade de protões na sua estrutura mesmo a temperaturas próximas de 100 °C, em condições próximas da saturação. A condução neste caso está intimamente ligada com a percolação de moléculas de água adsorvida à superfície das nanofibrilas.

Por outro lado, os elevados valores de condutividade obtidos com as membranas reticuladas em condições claramente afastadas da saturação (de que são exemplo os mais de 0,01 S.cm⁻¹ com 60% HR a 94 °C para a CB.A5.P40) demonstram a importância dos grupos ácido sulfónico no transporte protónico destes membranas, que se expressa de forma mais clara na Figura 29 através da representação da condutividade em função da CTI. A figura sugere uma dependência aproximadamente linear entre o log(σ) e a CTI para os valores mais elevados de CTI correspondentes às membranas reticuladas cujo declive é semelhante para as 4 condições de HR. Os valores de σ desviam-se desta tendência para as membranas com baixo CTI, sugerindo diferentes mecanismos de condução.

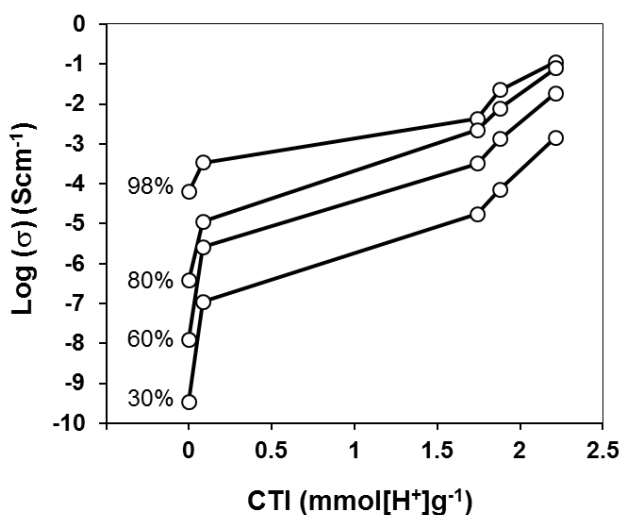


Figura 29 - Condutividade protónica em função da capacidade de troca iónica a 94 °C em diferentes condições de HR.

A Figura 30 confirma o aumento da condutividade com o aumento da CAA, mas a correlação é complexa, com inversões de comportamento aparentes para os dois valores extremos de CAA. Para além da eventual dispersão associada à determinação de CAA (não foram feitas réplicas e pode ser influenciada pelo processo de secagem da celulose), este resultado sugere que nas três membranas com polímero reticulado, não parece ser a água absorvida a razão principal para o aumento da condutividade.

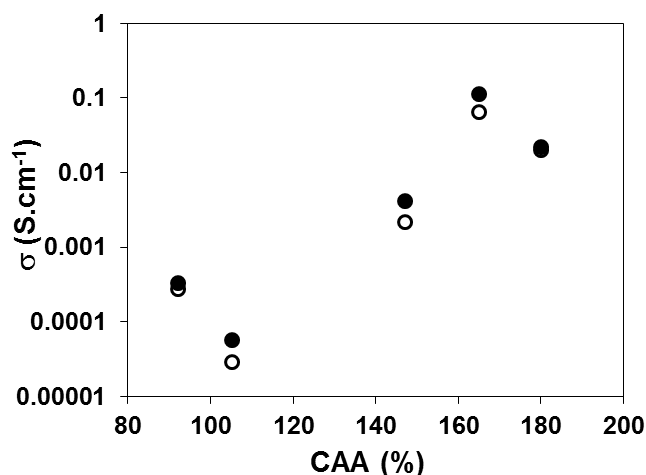


Figura 30 – Representação da condutividade medida a 80°C (○) e 94°C (●) e 98% HR em função da capacidade de absorção de água das respetivas membranas.

A apreciação visual dos gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 28 sugere que algumas séries de resultados seguem um comportamento típico de Arrhenius de acordo com a expressão

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (16)$$

em que R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura absoluta, σ_0 é um termo pré-exponencial (que pode ou não depender da temperatura) e E_a é a energia de ativação para o transporte do protão. Este comportamento é frequentemente observado em condutores protónicos poliméricos funcionalizados com ácido sulfónico, do qual o exemplo mais conhecido é o Nafion[®]. Neste tipo de materiais, o mecanismo de transporte assenta na difusão estrutural (tipo Grotthuss) de protões entre moléculas de água retidas na estrutura do polímero, num processo mediado pelos grupos -SO₃H.[20] A Figura de facto sugere que este comportamento predomina para altas HR (Figura 28.D), condições em que a concentração de moléculas de água no interior das membranas é mais elevada. Em condições de baixa HR (Figura 28.A e B), contudo, várias séries de resultados apresentam uma ligeira curvatura que aponta para a contribuição de um mecanismo alternativo.

Com o objetivo de confrontar a dependência da temperatura com modelos conhecidos, de que é exemplo a Equação de Arrhenius já apresentada, representam-se na Figura 31 os resultados de modo realçar o efeito da HR separadamente para cada membrana.

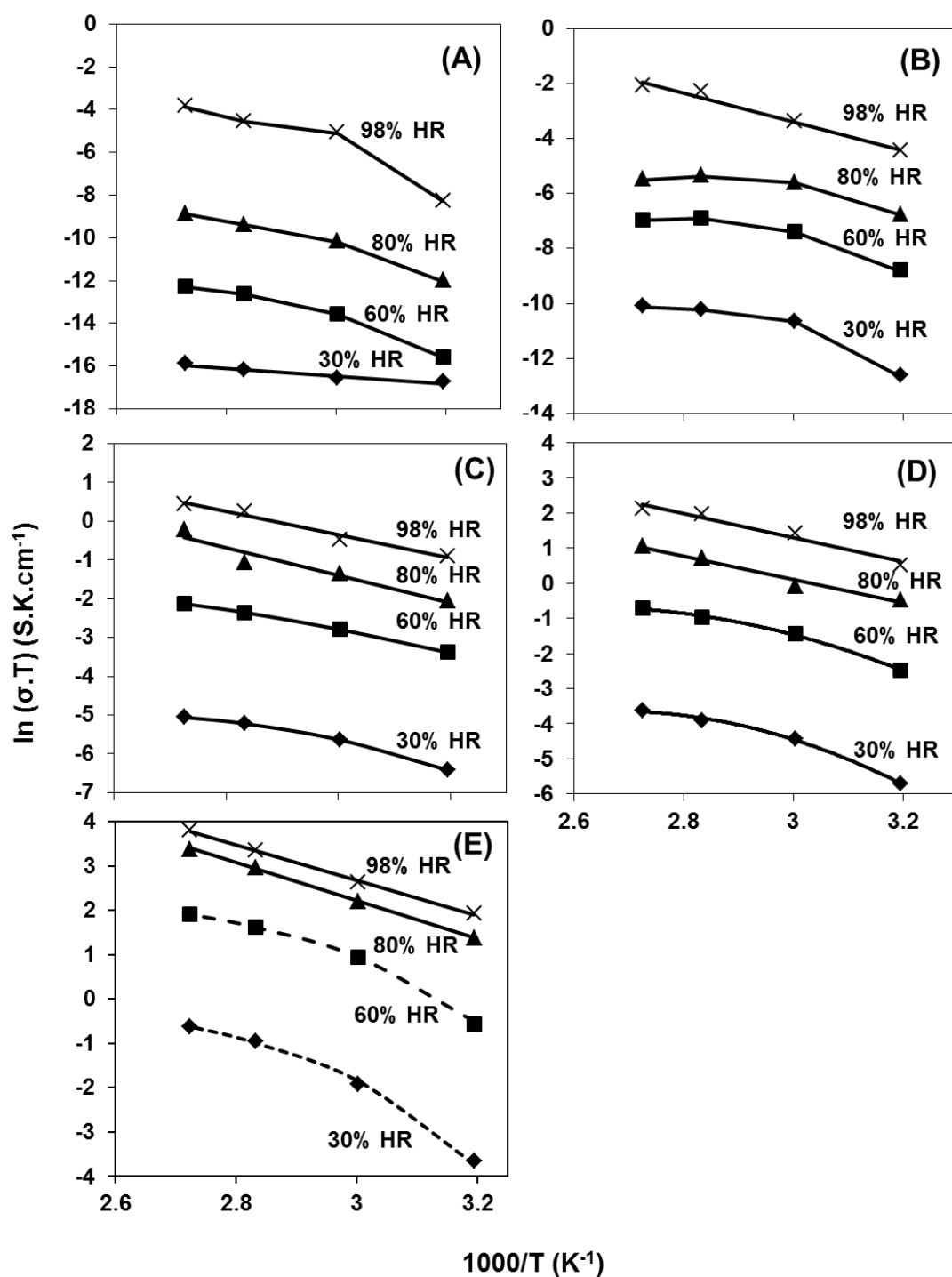


Figura 31 - Condutividade total em função da temperatura para as membranas (A) CB, (B) CB.A5.P0, (C) CB.A5.P10, (D) CB.A5.P20 e (E) CB.A5.P40, a várias HR. As linhas a tracejado correspondem ao ajuste à Equação 17.

Enquanto que para ambos os materiais não reticulados (CB e CB.A5.P0) é difícil identificar tendências de comportamento consistentes, seja por descontinuidades na dependência da temperatura (no caso da CB, entre $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000/T \approx 3,2\text{ K}^{-1}$ - e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000/T \approx 3,0\text{ K}^{-1}$), seja por energias de ativação aparentemente negativas (CB.A5.P0 em HR intermédias), as

membranas com polímero reticulado apresentam uma dependência de tipo Arrhenius a alta HR, diferente da tendência a baixa HR, que se pode descrever com base na equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

$$\sigma = A \exp[-B/(T-T_0)] \quad (17)$$

em que A, B e T_0 são parâmetros de ajuste, sendo o termo pré-exponencial A dependente da temperatura de acordo com $A=\sigma_0 T^{-1/2}$. B pode considerar-se uma pseudoenergia de ativação relacionada com a migração segmentada das cadeias poliméricas terminadas pelos grupos sulfônicos.[69-72] Neste sentido, a observação de comportamentos tipo VTF sugere que, perante a diminuição da quantidade dos prótons fornecidos pelas moléculas de água em condições de HR elevada, o volume livre resultante permite que a mobilidade dos prótons mais fortemente ligados às cadeias poliméricas chegue a um ponto em que a sua contribuição para o transporte protónico total se torna comparável, ou mesmo superior, à difusão estrutural entre as moléculas de água adsorvidas.

A tabela 5 mostra as energias de ativação (E_a) obtidas de acordo com a equação de Arrhenius e os parâmetros obtidos por ajuste à equação VTF.

Tabela 5 – Energias de ativação de acordo com a Equação (16) e parâmetros de ajuste à Equação (17) estimados para as diferentes membranas em diferentes HR.

Amostra	Humidade Relativa			
	30%	60%	80%	98%
CB.A5.P10	$E_a=24 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a=22 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a=30 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a= \text{ kJ.mol}^{-1}$
CB.A5.P20	$T_0 = 4 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_0 = 3 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$A=0,005 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$	$A=0,095 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$	$E_a=28 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a=30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	$B=0,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$B=1,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
CB.A5.P40	$T_0 = 7 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_0 = 7 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$A=0,177 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$	$A=1,462 \text{ S.cm}^{-1}.\text{K}^{1/2}$	$E_a=33 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a=30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	$B=1,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$B=1,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$		

De acordo com a literatura [69-72], o valor de T_0 é cerca de 50 K inferior à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, pelo que de acordo com os valores apresentados na Tabela se espera um valor de T_g da ordem que 50-60 °C. Estes valores são ligeiramente inferiores ao valor de T_g estimado por análise mecânica dinâmica (DMA, do inglês *dynamic mechanical analysis*) um valor de T_g de cerca de 73 °C. Tendo em conta que a DMA é realizada em condições não controladas de humidade (apenas ar atmosférico), a relativa proximidade entre os dois valores parece suportar a análise apresentada.

A Figura 32 compara os valores de condutividade medidos através do plano da membrana (configuração TP, Figura 14) e ao longo do plano (IP). Relembra-se que os espectros de impedância obtidos com a configuração IP apenas permitem obter estimativas da resistência da membrana, pelo que se restringe a análise a estes resultados.

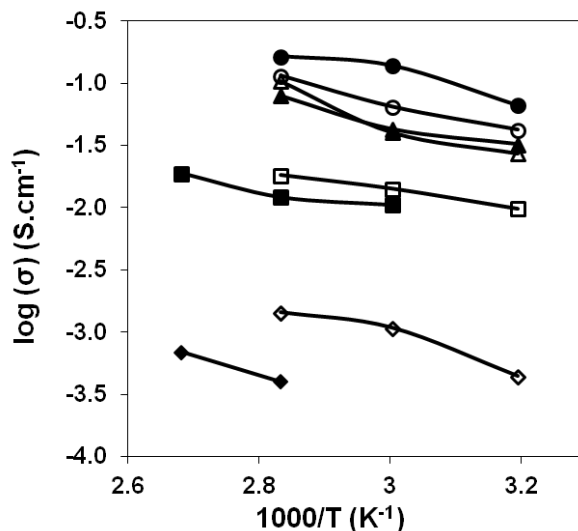


Figura 32 - Condutividade total da membrana CB.A5.40 medida na configuração TP (símbolos abertos) e IP (a cheio) representada em função da temperatura em diferentes condições de umidade: ◇) 30% HR; □) 60% HR; Δ) 80% HR; ○) 98% HR.

É possível verificar que a condutividade obtida por IP em condições de HR elevada é ligeiramente superior à medida em TP, possivelmente devido a elevada anisotropia na distribuição do polímero entre as camadas nanofibrilares da celulose, estas preferencialmente orientadas ao longo do plano da membrana. Contudo, esta tendência tende a inverter-se com a diminuição da HR, sendo os valores medidos a 30% HR superiores quando medidos em TP. Nestas condições, a esperada predominância da contribuição da mobilidade das cadeias poliméricas pode ser mais afetada por descontinuidades na massa polimérica ao longo do comprimento do plano da membrana do que a percolação das moléculas de água. Tendo em conta o reduzido número de resultados disponíveis com esta configuração, não é prudente aprofundar aqui a sua discussão, na certeza todavia de que este é um aspeto a ser desenvolvido em trabalhos futuros.

4. Comparação com membranas comerciais

Neste trabalho foram também preparadas membranas de polímeros perfluorados (com funcionalização ácida semelhante à do PSSA) por vazamento de suspensões comerciais de Nafion® e Aquivion®. A Figura 33 compara a condutividade destas membranas com a da melhor membrana CB/PSSA/PEGDA (CB.A5.P40).

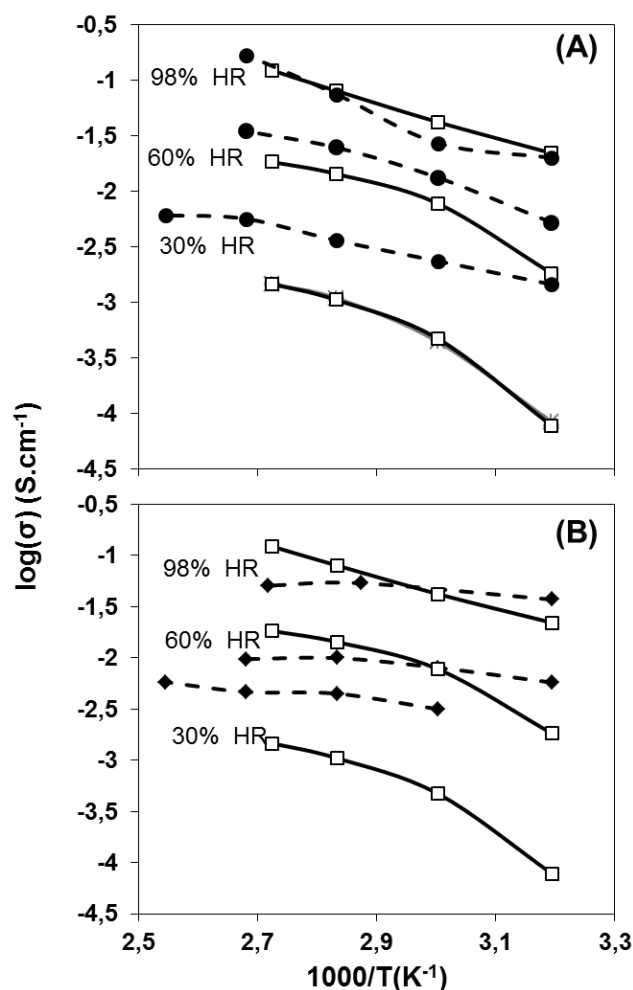


Figura 33 - Comparação da condutividade protónica da membrana CB.A5P40 (□) com linhas a cheio as membranas de (A) Nafion® (●) e (B) Aquivion® (◆) com linhas a tracejado.

Antes de qualquer outro comentário, é importante notar que a condutividade das membranas de Nafion® e Aquivion® preparadas neste trabalho é semelhante aos valores da literatura, nomeadamente os relatados por Pagano e colaboradores [21], para citar um trabalho recente.

A condutividade da membrana baseada em CB é globalmente comparável ou até superior à dos polímeros comerciais que atualmente definem o estado da arte, sobretudo entre 60 e 98% de HR. Para baixa humidade, tanto o Nafion® como o Aquivion® apresentam condutividades significativamente superiores, apesar da concentração de grupos ácido na membrana CB.A5.P40 ser consideravelmente superior à do Nafion® (~1 mmol[H⁺].g⁻¹ [67]) e Aquivion® (1,17-1,23 mmol[H⁺].g⁻¹ [68]). Esta diferença pode dever-se à diferença de mecanismos de condução das membranas comerciais, cuja condutividade depende da temperatura de acordo com a lei de Arrhenius mesmo a para baixas HR. Este facto pode sugerir que a microestrutura destes polímeros é mais eficaz na retenção e distribuição das moléculas de água no seu interior, apesar do menor nível de funcionalização ácida. De resto, a energia de ativação da membrana

CB.A5.P40 a alta HR é semelhante à estimada para o Nafion[®], mas acima do Aquivion[®] (Tabela 6), provavelmente devido ao facto deste polímero ser de cadeia lateral mais curta do que o Nafion[®].

Tabela 6- Energias de ativação obtidas em diferentes condições de HR para as membranas de Nafion[®] e Aquivion[®].

Amostra	Ea (kJ.mol⁻¹)			
	30%	60%	80%	98%
Nafion[®]	25	34	34	38
Aquivion[®]	13	13	9	12

Capítulo IV

Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Mediante os resultados encontrados no desenvolvimento desta tese, sobre membranas à base de celulose bacteriana visando a sua utilização em pilhas a combustíveis, pode-se concluir que:

- As condições empregadas para as reações de polimerização utilizando SSA e o agente reticulante PEGDA foram efetivas na introdução de grupos sulfônicos nas membranas de celulose bacteriana, melhorando a condutividade protônica das mesmas.

- Os resultados de termogravimetria mostram que estas membranas são termicamente estáveis até 160 °C.

- As medidas da capacidade de troca iônica confirmaram que este método de preparação permite obter concentrações de grupos ácido entre 1,8 e 2,3 mmol[H⁺].g⁻¹, dependendo da quantidade de agente reticulante incorporado, valores claramente superiores aos referenciados para os polímeros comerciais Nafion[®] (~1 mmol[H⁺].g⁻¹) e Aquivion[®] (~1,2 mmol[H⁺].g⁻¹).

- A capacidade de absorção de água das membranas com polímero reticulado varia entre 150% e 185%, não havendo uma relação direta com o teor em reticulante. Estes valores são substancialmente superiores aos dos polímeros comerciais já mencionados (50%).

- A estrutura altamente anisotrópica das mantas originais de celulose bacteriana, devido à orientação das nanofibrilas em camadas, é retida nas membranas compósitas, nas quais se pode distinguir, por microscopia eletrônica de varrimento, o empilhamento de várias dessas camadas.

- A condutividade protônica a 94 °C varia entre $1,4 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ para uma humidade relativa de 30% e $1,1 \times 10^{-1}$ S.cm⁻¹ a 98%, valores comparáveis ou mesmo superiores aos obtidos com os materiais comerciais de referência. Por seu lado, a condutividade de uma membrana de celulose bacteriana pura foi de $5,69 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ a 94 °C e 98 % de humidade relativa.

Tendo por referência as conclusões acima apresentadas e as limitações do presente trabalho, seria interessante poder continuar o estudo explorando outros aspetos:

- Otimizar as condições de preparação das membranas, estudando-se, por exemplo, o efeito do pH das suspensões na dispersão dos monómeros e consequentemente na homogeneidade da distribuição do polímero.

- Aprofundar o conhecimento do efeito do polímero na estrutura cristalina da celulose bacteriana por estudos detalhados de difração de raios-X e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido, esta última técnica com o objetivo de caracterizar o entorno estrutural dos átomos de carbono.

- Investigar estratégias alternativas de funcionalizações com outros tipos de grupos ácido, seja diretamente na própria celulose seja através da mistura com polímeros funcionalizados.

- Avaliação das propriedades mecânicas (tensão de rutura e módulo de elasticidade) e da permeabilidade física ao hidrogénio das membranas compósitas, uma vez que se esperam alterações mais ou menos importantes destas propriedades com a dispersão do polímero na nanoestrutura da celulose.

- Construir uma célula uma célula simétrica baseada nestes eletrólitos e elétrodos convencionais de carvão-platina e testar o seu desempenho V/I em gradientes de H_2/O_2 .

Referências bibliográficas

- [1] EG&G Technical Services, Inc. U.S.; *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia: US Department of Energy, (2004), 427.
- [2] Hoogers, G.; *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, (2003), 332.
- [3] Linardi, M.; *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. Artliber Editora, (2010), 152.
- [4] <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/Images/FuelCellBasic.gif> (consultado no dia 18 de março de 2012).
- [5] Energy efficiency & renewable Energy; *2010 Fuel cell Technologies market report*. US Department of Energy, (2011), 68.
- [6] Dicks, A.; Larminie, J.; *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, inc., (2003), 2, 433.
- [7] O'Hayre, R.; Cha, Suk-Won; Colella, W.; Prinz, Fritz B.; *Fuel Cell Fundamentals John Wiley & Sons, inc.*, (2006), 409.
- [8] Schmittinger, W.; Vahidi, A.; *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*. J. Power Sources, (2008), 180 (1), 1-14.
- [9] Barbir, F.; *PEM Fuel Cell: theory and practice*, Academic Press Sustainable World, ed. R.C.Dorf. Durlington: Elsevier Academic Press, (2005), 433.
- [10] Alsalme, A. M.; Wiper, P. V.; Khimyak, Y. Z.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; *Solid acid catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface*. J. Catal., (2010), 276 (1), 181-189.
- [11] Barbir, F.; Yazici, S.; *Status and development of PEM fuel cell technology*, Int. J. Energy Res., (2008), 32(5), 369-378.
- [12] Litster, S.; McLean, G.; *PEM fuel cell electrodes*, J. Power Sources, (2004), 130 (1-2), 61-76.
- [13] Smitha, B., Sridhar, S.; A. Khan, A.; *Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review*, J. Membr. Sci., (2005), 259 (1-2), 10-26.
- [14] Devanathan, R.; *Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells*, Energy Environ Sci., (2008), 1 (1), 101-119.
- [15] Schmidt, TJ; Baurmeister, J.; *Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode*. J. Power Sources, (2008), 176, 428–434.

- [16] Yun-Sheng, Ye; Rick, J.; Hwang, Bing-Joe; *Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells*, Polym., (2012), (4), 913-963.
- [17] Mauritz, K.; Moore, R. B.; *State of understanding of Nafion*, Chem. Rev., (2004), 104 (10), 4535-85.
- [18] Dupuis, A.C.; *Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques*, Prog. Mater Sci., (2011), 56(3), 289-327.
- [19] Heitner-wirguin, C.; *Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : structure, properties and applications*, J. Membr. Sci., (1996), 120, 1–33.
- [20] Bose, S.; Kuila, T.; X. H. Nguyen, T.; H. Kim N.; Tak Lau, K.; H. Lee, J., *Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges*, Prog. Polym. Sci., (2011), 36 (6), 813-843.
- [21] Stassi, A; Gatto, I; Passalacqua, E.; Antonucci, V; Arico, A.S; Merlo, L; Oldani, C.; Pagano, E.; *Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation*, J. Power Sources, (2011), 196 (21), 8925-8930.
- [22] Adjemian, K.T.; Lee, S.J.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A.B.; *Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 °C*, J. Electrochem. Soc., (2002), 149, 256-A261.
- [23] J. Peighambaroust S.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M.; *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, Elsevier Ltd, (2010), 35 (17), 9349-9384.
- [24] Lin, YU-Feng, Yen, Chuan-Yu; Ma, Chen-chi M.; Liao, Shu-Hang; Lee, Chia-Hsun; Hsiao, Yi-Hsiu; Lin, Hong-Ping, *High proton-conducting Nafion (R)/-SO₃H functionalized mesoporous silica composite membranes*, J. Power Sources, (2007), 171 (2), 388-395.
- [25] Pereira, F.; Vallé, K.; Bellevill, P.; Morin, A.; Lambert, S., Sanchez, C.; *Advanced Mesostructured Hybrid Silica–Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell*. Chem. Mater., (2008), 20, 1710–1718.
- [26] Gourdoupi, N; Papadimitriou, K.; Neophytides, S.; K. Kallitsis, J.; *New High Temperature Polymer Electrolyte Membranes. Influence of the Chemical Structure on their Properties*, Fuel Cells, (2008), 8, 200-208.
- [27] D. Papadimitriou, K.; K. Andreopoulou, A.; K. Kallitsis, J.; *Phosphonated Fully Aromatic Polyethers for PEMFCs Applications*, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, (2010), 48, 2817–2827.

- [28] Bouchet, R.; Siebert, E.; *Proton conduction in acid doped polybenzimidazole*, Solid State Ionics, (1999), 118 (3-4), 287-299.
- [29] Xiao, L.; Zhang, H.; Scanlon, E.; Ramanathan, L.; Choe, E.; Rogers, D.; Apple, T., Benicewicz B.; *High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process*, Chem. Mater., (2005), 16 (7), 5328-5333.
- [30] Di Noto, V.; Piga M., Giffin, G.; A. Quartarone, E.; Righetti, P.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; *Structure-property interplay of proton conducting membranes based on PBI5N, SiO₂-Im and H₃PO₄ for high temperature fuel cells.*, Phys. Chem., (2011), 13 (26), 12146-54.
- [31] Quartarone, E.; Mustarelli, P.; *Polymer fuel cells based on polybenzimidazole/H₃PO₄*, Energy Env. Sci., (2012), 5 (4), 6436-6444.
- [32] Zhang, J.; Xiea, Z., Zhanga, J., Tanga, Y., Songa, C.; Navessin, T.; Shia, Z.; Songa, D.; Wanga, H., Wilkinson, D.; Liua, Z.; Holdcroft, S.; *High temperature PEM fuel cells*, J. Power Sources ,(2006), 160 (2), 872-891.
- [33] Shalaby, S.W.; McCormick, C.L.; Buttler, G.B. *Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications*, Am. Chem. Soc., (1991), 467.
- [34] Ding, J.; Chuy, C.; Holdcroft, S. A.; *Self-organized network of nanochannels enhances ion conductivity through polymer films*, Chem. Mater. (2001), 13, 2231–2233.
- [35] Ding, J.; Chuy, C.; Holdcroft, S.; *Enhanced conductivity in morphologically controlled proton exchange membranes: Synthesis of macromonomers by SFRP and their incorporation into graft polymers*, Macromol., (2002), 35, 1348–1355.
- [36] Li, L.; Xu, L.; Wang, Y. *Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell*. Mater. Lett. (2003), 57, 1406–1410.
- [37] Rhim, J.-W.; Park, H.B.; Lee, C.-S.; Jun, J.-H.; Kim, D.S.; Lee, Y.M.; *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*, J. Membr. Sci., (2004), 238, 143–151.
- [38] K. Sahu, A.; Selvarani, G.; D. Bhat, S.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; K. Shukla, A.; Narayanan, N.; Banerjee, A.; Chandrakumar, N.; *Effect of varying poly(styrene sulfonic acid) content in poly(vinyl alcohol)–poly(styrene sulfonic acid) blend membrane and its ramification in hydrogen–oxygen polymer electrolyte fuel cell*, J. Membr. Sci., (2008), 319 (1–2), 298–305.
- [39] Gupta, D.; Choudhary, V. *Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications*, Int. J. Hydrog. Energy, (2011), 36, 8525–8535.

- [40] Varshney, P.; Gupta, S.; *Natural polymer-based electrolytes for electrochemical devices: A review*, Ionics, (2011), 17, 479–483.
- [41] Dashtimoghadam, E.; Hasani-Sadrabadi, M.M.; Moaddel, H. *Structural modification of chitosan biopolymer as a novel polyelectrolyte membrane for green power generation*, Polym. Adv. Technol, (2010), 21, 726–734.
- [42] Mukoma, P.; Jooste, B.R.; Vosloo, H.C.M.; *A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations*, J. Membr. Sci, (2004), 243, 293–299.
- [43] Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.; *Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cells*. Macromol., (2004), 37, 2233–2239.
- [44] Cui, Z.; Xing, W.; Liu, C.; Liao, J.; Zhang, H., *Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell*, J. Power Sources, (2009), 188 (1), 24–29.
- [45] Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J.; *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*, Carbohydr. Pol., (2012), 90 735–764.
- [46] Trovatti, E.; Serafim, L.; S. R. Freire, C.; J. D. Silvestre, A.; Neto, C.; *Gluconacetobacter sacchari: An efficient bacterial cellulose cell-factory*, Carbohydr Pol., (2011), 86 (3), 1417–1420.
- [47] Shah, J.; Brown, R.; *Towards electronic paper displays made from microbial cellulose*, Appl. Microbiol. Biotechnol., (2005), 66 (4), 352–355.
- [48] Seo, J.A.; Kim, J.C.; Koh, J.K.; Ahn, S.H.; Kim, J.H.; *Preparation and characterization of crosslinked cellulose/sulfosuccinic acid membranes as proton conducting electrolytes*, Ionics (2009), 15 555–560.
- [49] Evans, B. R.; O'Neill, H. M.; Malyvanh, V. P.; Lee, I.; Woodward, J.; *Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells.*, Biosens. Bioelectron., (2003), 18 (7), 917–23.
- [50] Gaopeng, J.; Jinli, Q.; Feng, H.; *Application of phosphoric acid and phytic acid-doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC*, Int. J. Hydrog. Energy, (2012), 37, 9182–9192.
- [51] Gaspar, S.; Figueiredo, F.M.; Fernandes, S.; Gamelas, J.; Freire, C.; *Pilhas de combustível de papel*, Relatório da unidade curricular Projeto em Materiais, Licenciatura em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro (2011).
- [52] Hestrin, S.; Schramm, M.; *Synthesis of Cellulose by Acetobacter xylinum*, Biochem. J., (1954), 67 (4), 679–689.

- [53] Smith, B. C.; *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2009) CRC Press, 193.
- [54] Suryanarayana, C.; Norton, M. G.; *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer, (1998), 292.
- [55] Brown, M. E.; Gallagher, P. K.; *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*, Elsevier, (2007), 780.
- [56] Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.R.; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic Pub, (2003), 689.
- [57] Ross Macdonald, J.; *Impedance Spectroscopy*, Ann. Biomed. Eng., (1992), 20, 289-305.
- [58] Lasia, A.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (1999), 32, 143-248.
- [59] Yuan, X.; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J.; *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and applications*, Springer London Dordrecht Heidelberg New York, (2010), 427.
- [60] M. Gomadam P.; W. Weidner J.; *Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells*, Int. J. Energy Res., (2005), 29, 1133-1151.
- [61] Yadav, R.; Fedkiw, P. S.; *Analysis of EIS Technique and Nafion 117 Conductivity as a Function of Temperature and Relative Humidity*, J. the Electrochem. Soc., (2012), 159, (3), B340-B346.
- [62] Chen, N.; Hong, L.; *Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride)*, Solid State Ionics, (2002), 146, 377–385.
- [63] Ningping C.; Hong L. *A study on polypyrrole coated polystyrene sulfonic acid microspheres a proton electrolyte*, Eur. Polym. J., (2001), 37, 1027-1035.
- [64] Heinze, T.; Klemm, D.; *Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes*, Adv. Polym. Sci., (2004), 186 (6), 275-287.
- [65] Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, P.; *Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Ia from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 14300-14306.
- [66] J. Garvey, C.; H. Parker, I.; P. Simon, G.; *On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres*, Macromol. Chem. Phys. (2005), 206, 1568–1575.

- [67] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/literature.html (consultado em 2 de dezembro de 2012).
- [68] http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/Specialties/Pages/Aquivion_PFSA.aspx (consultado em 2 de dezembro de 2012).
- [69] A. Vargas, M.; A. Vargas, R.; Mellander, B-E.; *New proton conducting membranes based on PVAL/H3PO2/H2O*, *Electrochimica Acta*, (1999), 44, 4227-4232
- [70] W.H. Meyer, W.; Wegner, G.; Schuster, M.; Kreuer, K.-D.; Maier, J.; Scharfenberger, G.; *Anhydrous Polymeric Proton Conductors Based on Imidazole Functionalized Polysiloxane*, *Fuel Cells*, (2006), (06) 3-4, 237–250.
- [71] F.H. Schuster, M.; H. Meyer, W.; Schuster, M.; D. Kreuer, K.; *Proton Conductor Based on Immobilized Imidazole*, *Chem. Mater.* (2004), 16, 329-337
- [72] Depre, L. ; Ingram, M.; Poinson, C.; Popall, M.; *Proton conducting sulfon:sulfonamide functionalized materials based on inorganic–organic matrices* *Electrochimica Acta*, (2000), 45, 1377–1383
- [73] Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Bauer, B.; *Conducting membranes for médium temperature fuel cells (110-160 °C)*, *J. Membr. Sci.*, (2001), 185 73-81.
- [74] Su, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Lai, J.; *Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells*, *J. Membr. Sci.*, (2007), 296, 21-28.

Anexos

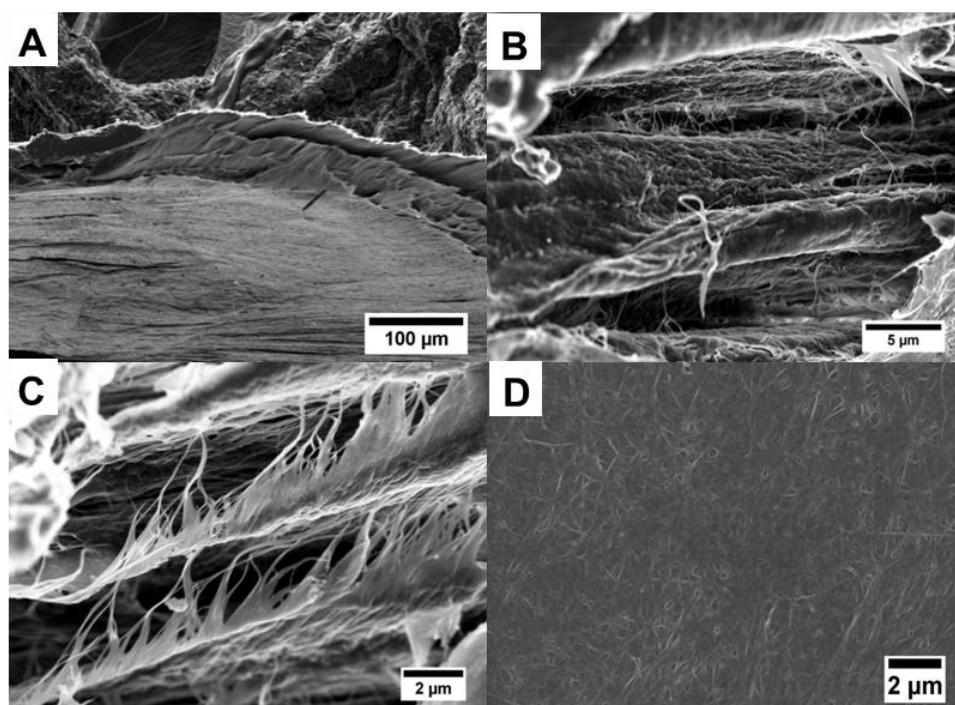


Figura A.1–Micrografias adquiridas por SEM da membrana de CB pura.

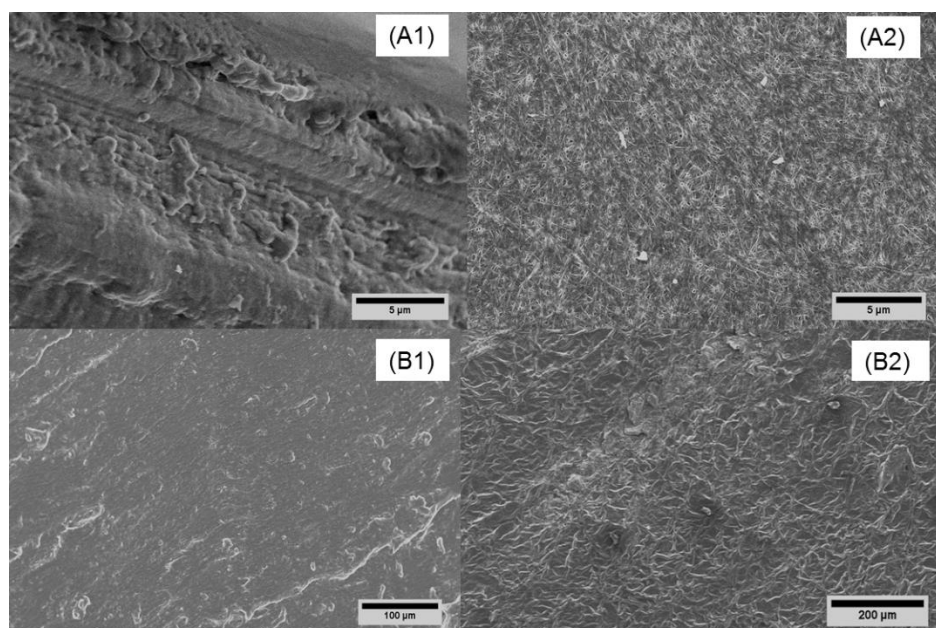


Figura A.2 –Micrografias de SEM das membranas série (A) CB.A5.P10 e (B) CB.A5.P20, obtidas com várias ampliações

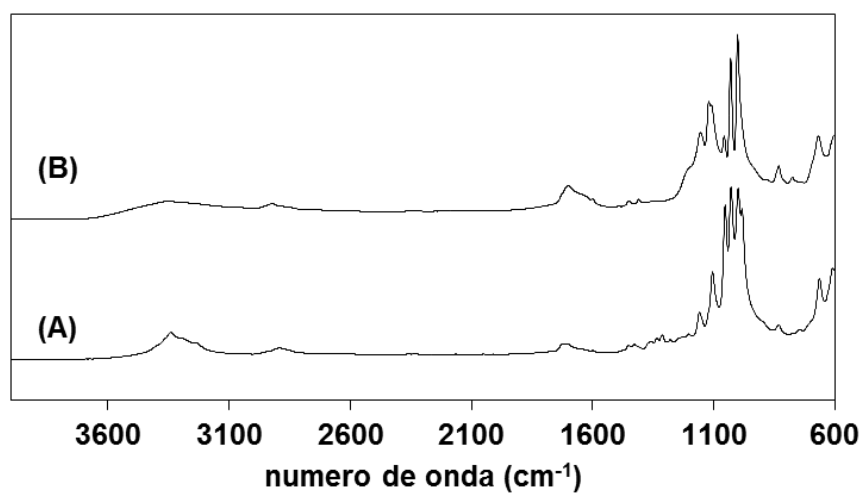


Figura A.3 –Espetros de FTIR-ATR da membrana CB.A5.P40; (A) antes e (B) após as medidas de condutividade

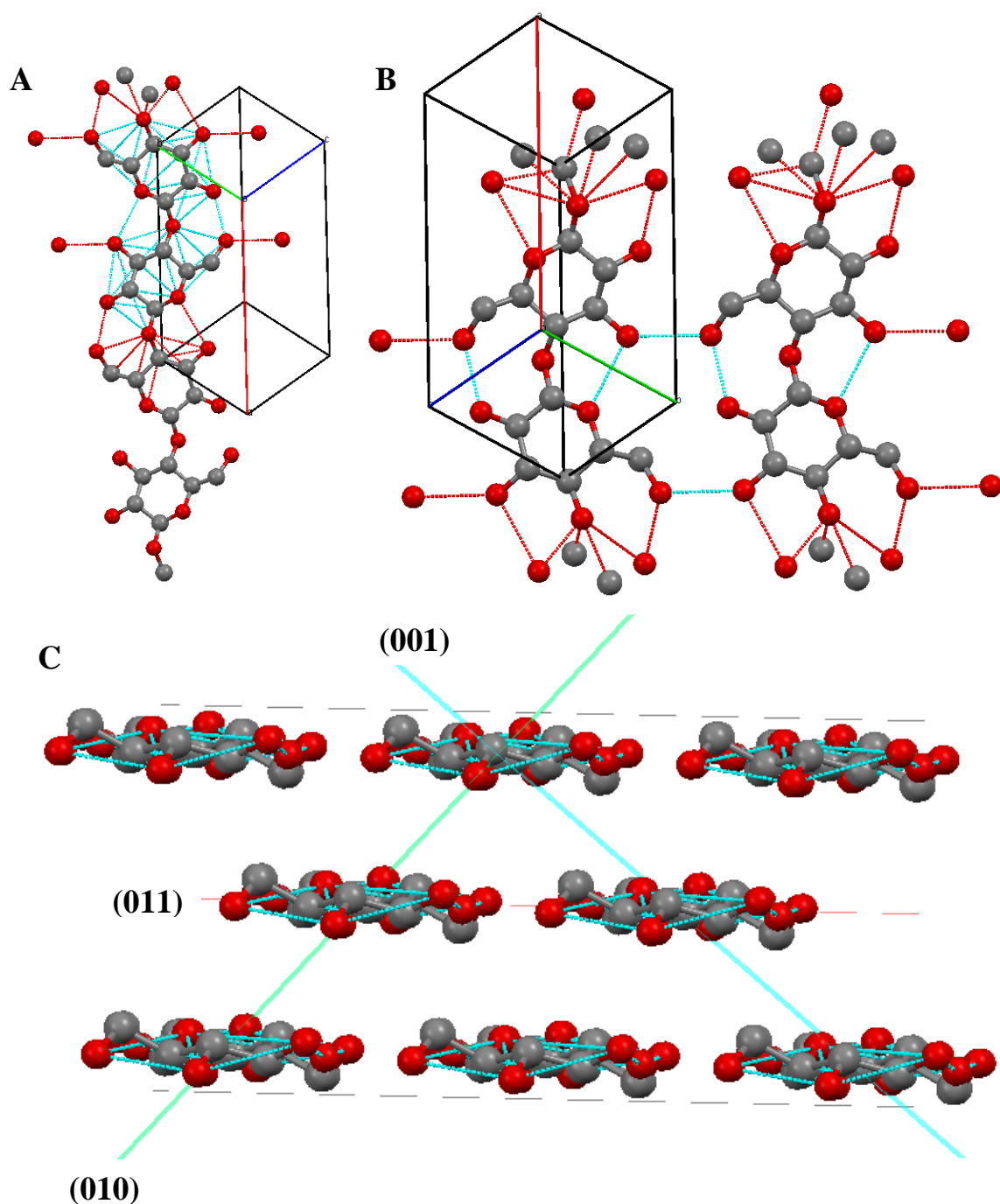


Figura A.4—Representação da estrutura da celulose de tipo Ia: A) um cadeia polimérica; B) duas cadeia poliméricas ligadas por pontes de H; C). Realização com a aplicação Mercury 3.0 (Build RC5,), a partir dos dados publicados por Nishiyama e colaboradores [65]. Os átomos de H são omitidos.

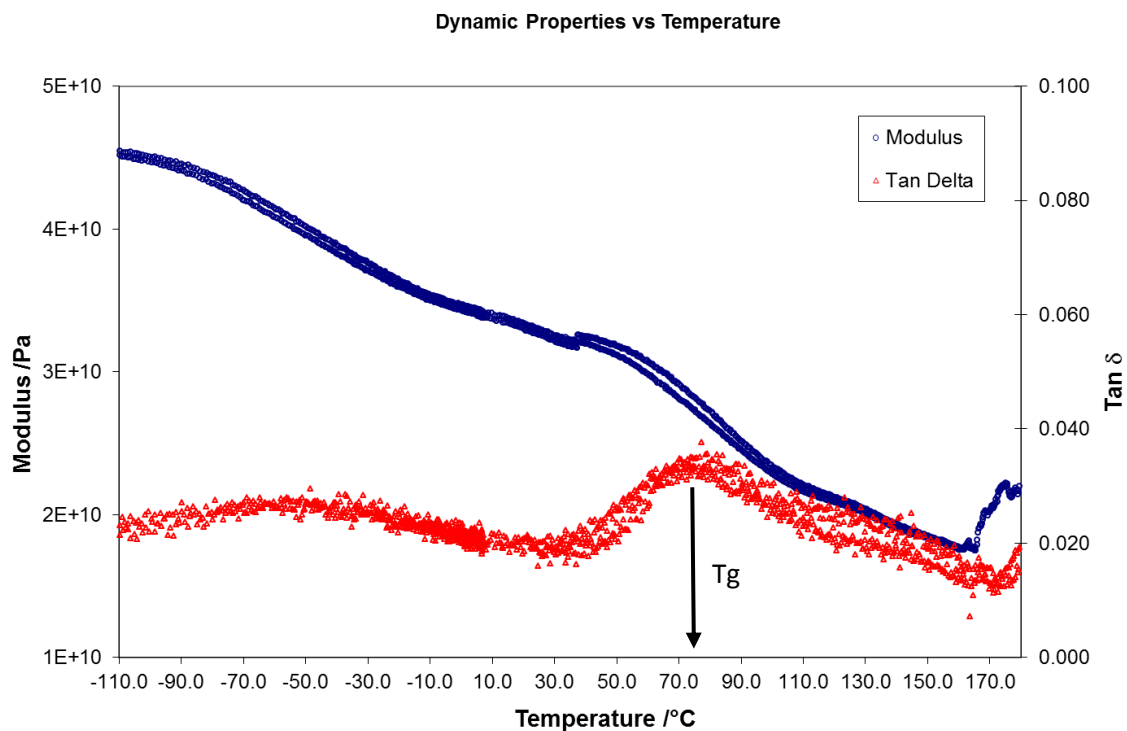


Figura A.5 – Evolução do módulo de armazenamento e do fator de perda da membrana CB.A5.P40 previamente seca em função da temperatura obtido por Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Esta análise foi realizada num equipamento de DMA Tritec 2000 (Triton Technologies), colocando a amostra num envelope de aço (*material pocket*) e usando a flexão num ponto como modo de deformação. No programa de temperaturas usou-se a velocidade de aquecimento de 2,0 °C/min, sendo as amostras aquecidas desde -110 °C até 180 °C, usando as frequências de 1 Hz e 10 Hz, com um deslocamento de 0,020 mm. As amostras, foram previamente acondicionadas a 50% de humidade relativa (membranas e polímero), sendo sujeitas a uma secagem *in situ* a 130 °C, durante 30 min, com uma velocidade de aquecimento de 3,0 °C/min, usando um deslocamento de 0,020 mm.